المملكة العربية السعودية
وزارة التعـليم العـالي
جامعـة الملك سـعود
عمـادة الدراسات العليا

تحضـير ودراسة بعـض بوليمرات القصـدير العضـوية

قدمت هذه الرسالة استكمالاً لمتطلبات الحصول على درجة الماجستير
في قسم: الكيمياء بكلية العلوم – جامعة الملك سعود

أعدها الطالب
(علي بن محسن علي الحازمي)

ربيع الأول ١٤٢٥هـ

تحضـــير ودراســـة

بعـــض بوليمـــرات القصـــدير العـضوية

أعدها الطالب

علي بن محسن علي الحازمي

نوقشت هذه الرسالة بتاريخ :١٤٢٥/٠٣/٠٢هـ الموافق:٢٠٠٤/٠٤/٢١م وتم إجازتها.

المشــــرف

أ.د.ســـالم بن ســليم الذيـاب

أعضـاء لجنة الحــكم

أ.د.ســـالم بن ســـليم الذيـــــاب (مقرراً)

أ.د.محمد عوض عبدالمنعـم خطاب (عضواً)

د. حســـين محمـــد نديم عبدالواحد (عضواً)

ملخـص الرسـالة:

الهدف من بحث الرسالة هو إجراء دراسة حركية على بعض نظم البلمرة المشتركة لعـدد من أحـــاديات القصدير العضوية مع بعض أحاديات الفاينيل المصنعة Vinyl Monomers ، وتتركز الدراسـة الحركية في حساب نسب فعالية الأحاديات الداخـــــلة فيها وذلك باستخدام الطـــريقة الخطية المســمـاة Fineman-Ross .

فقد تم تحضير عدد من الأحاديات بطرق تجريبية مفصلة ، بعض تلك الأحاديات يحـوي مجموعة ثنائي بيوتيل القصدير العضوية ذات الأهمية الصناعية في تثبيت عديد كلوريد الفاينيل والأحاديات الأخرى تحوي مجـموعة ثلاثي بيوتيل القصدير العضـوية ذات التـأثير الحيـوي الفعال ضد البكتيريا والفطريات ثم تمت دراستها بالطرق الطيفية للتأكد من تكونهـا باسـتخدام طيف الأشعة تحت الحمـراء (IR) وطيـف الطنـين المغـــناطيسي للبروتـون ^{1}H-NMR والكربون-١٣ ^{13}C-NMR .

أحاديات القصـــدير العضـــوية التي جـــرى تحضـــيرها هي :

الأحادي الجديد Dibutyltin Citraconate ذو الرمـــــز(DBTC) والأحـادي المحضـــر بطـريقـة جـديـــدة Dibutyltin Maleate ذو الرمــــز (DBTM) والأحـــــــادي Di-(Tri-n-Butyltin)Itaconate ذو الرمز (DTBTI) والأحادي (Mono Ethyl Tri-n- Butyltin) Fumarate ذو الرمـز (METBTF) وكذلك الأحـــــادي Di-(Tri-n-Butyltin) Citraconate ذو الرمز (DTBTC) ، أما أحاديات الفاينيل المصنعة التي أجريت البلمرة المشتركة معها هي :

الأحادي Methyl Methacrylate ذو الرمـــز(MMA) والأحادي Styrene ذو الرمـز(ST) والأحادي Butyl Acrylate الذي رمزه (BA) وكـــذلك الأحــــادي N-Vinyl Imidazole الذي رمــزه (VI) .

ولقد أجريت البلمرة المشتركة لكل نظم البلمرة المدروسة باستخدام البلمرة في المحلول في مذيب مناسب باستخدام المركب Dibenzoyl Peroxide كبـادئ البلمـرة وجـرى ترسـيب البوليمرات المحضرة في مواد مرسبة مناسبة وتمت البلمرة لكل العينات المدروسة عند تحـول منخفض ≤10% ، ثم تم التأكد من تكون جميع البوليمرات باستخدام الطرق الطيفية وهي طيف الأشعة تحت الحمـراء (IR) والطنين النووي المغناطـيسي للبروتون ^{1}H-NMR .

يشتمل بحث الرسالة على أربعة فصول رئيسية ، هي على النحو التالي :

الفصل الأول :

يتضمن موضوعين رئيسيين هما المقدمة والمسح الأدبي لدراسات نسب الفعالية للأحاديات في نظم البلمرة المشتركة ، وقد تضمنت المقدمة تعريفاً بالبوليمرات وتقسيمها واشتملت المقدمة على حركية البلمرة بواسطة الجذور الحرة من حيث التعريف بمراحلها وكيفية حساب معدل البلمرة ثم تم التطرق فيها إلى الطرق التي تجرى بها البلمرة بشكل عام كما اشتملت المقدمة على نبذة عن البادئات التي تستخدم في البلمرة بالجذور الحرة وكيفية تفككها لتكوين الجذور وتم فيها أيضاً بيان أهمية البلمرة المشتركة التي هي الموضوع الرئيسي للدراسة في بحث الرسالة .

وتم التعريف في المقدمة أيضاً بأنواع البوليمرات المشتركة وكذلك تركيبها ، ولكون دراسات **نسب الفعالية** Reactivity Ratios ذات أهمية تطبيقية خصوصاً عند اصطناع البوليمرات المشتركة لذلك ارتكز موضوع الدراسة في بحث الرسالة عليها وجرى في هذا الفصل التعريف بها وبيان مدى تأثيرها على نوع البوليمر المشترك وتكوينه ، ثم تم التطرق للعوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة بإيجاز ثم وضحت الكيفية التي تحسب بها **نسب الفعالية** للأحاديات والطرق الرياضية السائد استخدامها في الحساب ، كما اشتمل الفصل الأول على المسح الأدبي لدراسات البلمرة المشتركة التي أجريت لحساب **نسب الفعالية** للأحاديات المختلفة وأحاديات القصدير التي يرتكز موضوع البحث على تحضير بعض منها وإجراء البلمرة المشتركة لها مع بعض أحاديات الفاينيل بهدف حساب **نسب الفعالية** لها .

الفصل الثاني :

يشتمـل هذا الفصل على التجارب العملية ، وتم فيه بيان المواد الكيميائية الأوليـة التـي استخدمت في التجارب وكذلك الأجهزة المستخدمة أثناء الدراسة وتم التعرض للتجارب العمليـة في جزئين رئيسيين، الجزء الأول اشتمل على التجارب العـملية لتحـضير أحاديات القصدير Organotin Monomers وتم فيها توضيح طريقة التحضير والتنقية تمهيـداً لاجـراء الدراسـة الحـركية عـليها مع بعض أحـ ـاديات الفاينيل Vinyl Monomers لحساب نسب الفعالية .

كما اشتملت التجارب العملية في قسمها الثاني على الطريقة العامة التي اتبعت لتحضـير عينات البوليمرات المشتركة والتي حضرت لحساب **نسب الفعالية** للأحاديات المراد دراستها ثم تم توضيح كل تجربة لكل نظام من أنظمة البلمرة المشتركة المدروسـة مـن حيـث المـذيب المستخدم والمادة المرسبة وكيفية التنقية والطريقة التي اسـتخدمت لتحديـد محتـوى البـوليمر المشترك Copolymer Composition من الأحاديات في عينات البوليمر المشترك .

الفصل الثالث :

يشتمل هذا الفصل على النتائج والمناقشة وهي تتضمن موضوعين رئيسين همـا مناقشـة تحضير أحاديات القصدير المستخـ ـدمة في الدراسة فقـ ـد تم تحضـ ـير أحادي جديد هـو Dibutyltin Citraconate (DBTC) والأحـ ـادي Dibutyltin Maleate(DBTM) بطـ ـ ـريقة جـ ـديدة وتـم كـ ـذلك تحضـير الأحـ ـ ـادي Di-(Tri-n-Butyltin)Itaconate(DTBTI) والأحـ ـ ـ ـ ـ ـ ـادي (Mono Ethyl Tri-n-Butyltin) Fumarate (METBTF) وكـ ـ ـ ـذلك الأحـ ـ ـادي Di-(Tri-n-Butyltin) Citraconate(DTBTC) وقد تم في هذا الفصـل مناقشـة

نتائج تحاليل الدراسات الطيفية وهي طـيف الأشعة تحت الحمراء Infrared Spectroscopy (IR) وطيف الطنين النووي المغناطيسي للبروتـون ^{1}H-NMR والكربـون ^{13}C-NMR لكـل الأحاديات التي جرى تحضيرها كما يشتمل الفصل على مناقشة التجارب التي أجريت لدراسـة البلمرة المشتركة فقد نوقشت نتائج البلمرة المشتركة لأحاديات القصدير السابقة الذكر مع بعض أحاديات الفاينيل وهـي :

Methyl Methacrylate (MMA) و Styrene (ST) و Butyl Acrylate (BA) وكـذلك N-Vinyl Imidazole (VI) .

ولقد بينت دراسة البلمرة المشتركة للأحـادي الجـديد DBTC مع كل من MMA و ST وBA تكون بوليمرات مشتركة جديدة وذلك من خلال دراسة نتائج الدراسات الطيفيـة للطنـين النووي المغناطيسي للبروتون ^{1}H-NMR والأشعة تحت الحمراء IR كما بينت دراسات البلمـرة المشتركة لخليط بلمرة يحوي 20%mol من الأحادي DBTC و 80%mol من كل أحـادي مـن أحاديات الفاينيل أن دخول الأحادي في سلسلة البوليمر المشترك كانت على النحو :

ST> BA> MMA

كما أن معدل التحول الكلي بالوزن Overall Conversion لإعطاء البوليمر المشترك كان على النحو :

BA> MMA> ST

وبينت الدراسة التي أجريت لحساب نسب الفعالية باستخدام الطريقة الخـطـية المسـماة Fineman–Ross أو (FR-Method) للنظام DBTC/ST و النظام DBTC/BA أن نسـب الفعاليـة للأحادي DBTC كانت في المدى ($0 < r < 1.0$) وأن قيمة نسب الفعاليـة لأحـاديي الفاينيـل كـانت $r > 1.0$.

ومما تمت مناقشته في هذا الفصل كـذلك البلمرة المشتركة للأحادي DBTM مع الأحاديات MMA و ST و BA وتم التأكد من تكون البوليمرات المشتركة للأحادي DBTM مـع تلـك الأحاديات من الطرق الطيفية حيث تم تحضير البوليمر المشترك الجديد للأحادي DBTM مـع BA ودرست نسب الفعالية لنظامي البلمرة DBTM/ST وDBTM/BA بنفس الطريقة الخطيـة المذكورة سابقاً وكانت قيمة r في المدى $(0 < r < 1.0)$ للأحادي DBTM وكانـت $r > 1.0$ لكـلا أحاديي الفاينيل .

كما استكمل فـي الفصـل كـذلك مناقشـــة نتـائج البلمـــرة المشـــتركة للنظــامين DTBTI/MMA و DTBTI/ST وكـــذلك نظــامي البلمـــرة METBTF/MMA و METBTF/ST وبينت الدراسة أن قيمة نسب الفعالية r لأحاديي القصدير في كل الأنظمـة السابقة تساوي صفراً بالتقريب وفقاً لطريقة الدراسة في حين أن قيمة نسب الفعالية لأحاديـات الفاينيل كانت أكبر من الواحد ونوقشت كذلك نتائج الدراسات الطيفيـة الطـــنين النـووي المغـناطيسـي للبروتون ^{1}H-NMR والأشعة تحت الحمراء IR للبوليمرات المشتركة السـابقة وأخيراً نوقشت البلمرة للنظام DTBTC/VI وتم حساب نسب الفعالية لكلا الأحاديين ونوقشـت كذلك نتائج التحاليل الطيفية التي بينت تكون البوليمر المشترك في هذا النظام واشـتمل الفصـل الثالث على جميع المخططات والرسوم البيانية المتعلقة بطريقة الحساب والدراسة لكل نظام مـن أنظمة البلمرة المشتركة المدروسة.

الفصل الرابع :

يشتمل هذا الفصل على المراجع وأطياف الأشـعة تحـت الحمـراء والطنـين النـووي المغناطيسي للبروتون والكربون للأحاديات والبوليمرات المشتركة التي جرى تحضيرها.

إهـــــــــــداء

إلى والدي ووالدتي حفظهما الله وأطال في عمرهما.

إلى زوجتي وأبنائي وإخوتي خير عون لي .

إلى كل طالب علم يبحث ويفكـر فيمـــا فيه خـــير وطـــنه وأمـــــته.

إلى كل أصدقائي ومن وقف معي لإنجاز هذا العمل الذي أدعـــو الله أن ينفـــع به.

شكرٌ و تقدير

الحمد لله عظيم الشأن شديد البرهان خالق الإنسان ومبدع الوجود والأكوان الذي قال في كتابه العظيم دعوة منه سبحانه لطلب العلم ((اقرأ باسم ربك الذي خلق)) والصلاة والسلام على المبعوث بالقرآن نبي الرحمة والخير والإحسان والداعي إلى طلب العلم النافع بقوله صلى الله عليه وسلم ((من سلك طريقاً يلتمس فيه علماً سهل الله له به طريقاً إلى الجنة)) وبعد /

فإنني أدعو الله العظيم أن ينفع بهذه الرسالة كل من قرأها واطلع عليها طلباً للعلم والاستزادة فيه وأشكر الله أولاً على ما من به عليّ من إتمامها فله الحمد والشكر في الأولى والآخرة ، ثم أشكر كل من مد لي يد العون في إنجازها وهم كثيرون والحمد لله وأبدأ بالشكر لسعادة الأستاذ الدكتور سالم بن سليم الذياب الذي كان لي المشرف والموجه والمرشد في كل خطوة من خطوات بحث الرسالة وأشكره لما جاد به عليّ من علم نافع ، كما أشكر سعادة الأستاذ الدكتور حسن بن محمد الحازمي منسق الدراسات العليا بالقسم لما أبداه من رأي ومشورة طيلة فترة البحث ، كما أشكر سعادة الدكتور حمد بن زيد الخثلان الذي لم يبخل بوقته في نقاش وتوضيح بعض النقاط أثناء سير البحث كما أشكر الأستاذ الدكتور عبدالرحمن بن عبد الله الورثان رئيس قسم الكيمياء لما أبداه من تشجيع ودعم حتى إتمام هذه الرسالة ، وأشكر أيضاً الأخ أحمد بن سليمان العبيد الذي ساعد بحكم عمله كمساعد باحث في تجهيز مواد وأدوات البحث والذي لم يتوانى في إبداء المساعدة وقتاً وجهداً والشكر الجزيل موصول لمركز البحوث مديراً وموظفين لما أبدوه من تعاون فالدعم المالي السخي من مركز البحوث كان دافعاً لإكمال مشروع الرسالة والشكر بالمثل لشركة سابك التي ساهمت بتوفير بعض المواد الكيماوية من مستودعاتها والشكر أيضاً لمدينة

الملك عــبد العزيز للعلوم والتقنية ممـــثلة بقسـم إدارة المعلومـات الـذي كـان النافـذة العلمية لمشروع الرسالة تجاه أحدث الأبحاث المتعلقة بموضوع الدراسـة الـتي حصـلنا عليها من خلالها والشكر أولاً وأخيراً لله الذي منّ علي بإتمـام هـذه الرسـالة سـآئلاً الله أن ينفع بها كل قاريء ومطلع يبحث عن معلومة في مجـال الدراسـات الحركيـة للبلمرة المشتركة ، وإن وفقت فمن الله وإن أخطأت فمـن نفسـي ومـن الشـيطان والله ولي التوفيق .

الباحث

Table of Contents: فهرس الموضوعات:

List of Figures: قائمة بالأشكال:

List of Figures: قائمة بالأشكال:

رقم الشكل أو المخطط	العـــنــــوان	الصـفـحـة

List of Tables: قائمة بالجداول:

List of Tables: قائمة بالجداول:

List of Tables: قائمة بالجداول:

Abbreviations: الاختصـــارات:

رمز المركب	اســم المــــــركــب
AIBN	2, 2 –Azo-Bisisobutyronitrile
BPO	Dibenzoyl Peroxide
DBTO	Dibutyltin Oxide
DTBTO	Bis-(Tri-n-butyltin) Oxide
DBTM	Dibutyltin Maleate
DBTC	Dibutyltin Citraconate
DBTM	Dibutyltin Maleate
DTBTI	Di-(Tri-n-butyltin) Itaconate
METBTF	Mono ethyl tri-n-butyltin Fumarate
DTBTC	Di-(Tri-n-butyltin) Citraconate
MMA	Methyl Methacrylate
EA	Ethyl Acrylate
BA	Butyl Acrylate
DMF	Dimethyl Formamide
DEE	Diethy Ether
VI	N-Vinyl Imidazole
CA	Citraconic Anhydride
MA	Maleic Anhydride
IA	Itaconic Acid
MEFAE	Mono Ethyl Fumaric Acid Ester

الفصل الأول

المقدمـة والمســح
الأدبـي

المقـــدمـة Introduction

١-١ البوليمـرات Polymers

هي عبارة عن جزيئات كبيرة تتكون من ارتباط عدد كبير مـن الجزيئـات الصـغيرة ، ويطلق على الجزيئات التي تتحد لتكـوين البـوليمر أحاديـات (مونـوميرات Monomers) ويسمى التفاعل أو العملية التي تحدث بين الأحـاديات وترتبط ببعضها البعض تسـمى بعمليـة البلمـــرة (Polymerization) ، وهناك عدد كبير من الجزيئـات الأحاديـة (المونوميريـة) المرتبطة مع بعضها في جزيء البوليمر الواحد تصل إلى عدة آلاف ، وعنـد التحـدث عـن البوليمرات يتبادر إلى الذهن كونها جزيئات عالية الوزن الجزيئي إذ يصـل الـوزن الجزيئـي للبوليمر أكثر من مليون [1] .

وتتكون سلسلة البوليمر من وحدات تركـــــيبية تدعـى بالوحـدات البنـــائية المتكـــررة (Structrual Repeating Units (SRU's)) [2] فمـثلاً عنـد بلمـرة الإيثـين $CH_2=CH_2$ لتكوين البولي إيثيلين ذو التركيب الكيمـيائي $-(CH_2-CH_2)_n-$ فإن CH_2-CH_2 تمثل الوحدة التركيبية المتكررة وتمثل n عدد الوحـــدات المتكـررة فـي سلسـلة البوليمـــر ، وتدعـــى قيمتها بدرجـــة البلمرة (Degree of Polymerization) ، وتنقسم البوليمرات إلى قسمين رئيسيين هما :

١- بوليمرات ذات النمو الخطوي (بوليمرات التكثيف) Growth-step .

٢- بوليمرات ذات النمو المتسلسل (بوليمرات الإضافة) Growth-Chain .

ويعتمد هذا التصنيف على تركيب البوليمر أو ميكانيكية تكوينـه [1] ، وهـذا البحـث لا يتناول القسم الأول من البوليمرات حيث يركز ويهتم ببوليمرات الإضافة ، ويركز على عمليات البلمرة بواسطة الجذور(الشقوق)الحرة [3] (Free Radical Polymerization) بشكل خـاص ، وتتفاعل الأحاديات (Monomers) مع بعضها البعض عن طريق بلمرة الإضافة بواسطة الجذور الحرة لتكـوين بوليمرات عن طريق تحويل الروابط المضاعفة (الثنائية) إلى روابط أحاديـة حسب المعادلة التالية :

$$n\,CH_2=\underset{\displaystyle Y}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow -\!\!\left(CH_2-\underset{\displaystyle Y}{\underset{|}{CH}}\right)_n\!\!-$$

وتمثل Y مجموعات مستبدلة مثل :

$$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR\ ,\quad -\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH\ ,\quad -\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R\ ,\ -CN\ ,\ -CH_3\ ,\ -H$$

٢-١ حركية بلمرة الإضافة بالجذورالحرة

Kinetics of Free Radical Addition Polymerization

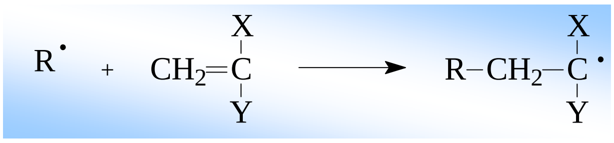
إن فهم حركية تفاعلات البلمرة بواسطة الجذور الحرة يتطلب دراسة المراحـل الحركيـة الثلاث الخاصة بكل تفاعل متسلسل أي مرحلة البدء (Initiation) ، ومرحلة النمو والاسـتمرار (Propagation) ، ومرحلة الإنهاء (Termination) وفيما يلي توضيح لحركية كل مرحلـة مـن مراحل التفاعل المتسلسل .

١-٢-١ مرحلة البدء Initiation Step

تضم هذه المرحلة تفاعل تحلل البادىء (Initiator) وتكوين الجذور الحـرة التـي تتفاعـل بدورها مع جزيئات الأحادي (Monomer) (M) لتكوين مراكز فعالة (Active center)كما يلي :

$$I_2 \xrightarrow{k_d} 2\,R^{\bullet} \quad ....(\ 1\ )$$

حيث k_d : ثابت السرعة ، والجذر الحر المتكون ($R^{\cdot}$) من تحلل البادىء يهاجم الرابطة الثنائية في الأحادي (المونومير) لبدء عملية البلمرة كما يلي :



ويمكن التعبير عن المعادلة السابقة كما يلي :

$$R^{\bullet} + M_1 \xrightarrow{k_i} M_1^{\bullet} \quad ....(\ 2\ )$$

حيث: k_i ثابت السرعة لهذه الخطوة والتفاعلان (1) و(2) يمثلان مع بعضهما مرحلة البدء والتفاعل (1) يمثل الخطوة المحددة لسرعة التفاعـل Rate Determining Step أي أن خطـوة تفكك البادىء لتكوين الجذور الحرة أبطأ من خطوة إضافة الأحادي إلى الجذور الحرة ، لـذلك يعبر عن معدل تولد الجذور الحرة بـ r_i كمايلي :

$$r_i = \frac{d[\,M_1^{\cdot}\,]}{dt} = 2\,k_d\,[\,I\,]$$

العدد ٢: تم الحصول عليه من حقيقة أن أقصى ما يتم توليده من الجذور الحرة اثنان في عمليـة البدء .

$$-\frac{d[\,I\,]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[M_1^{\cdot}]}{dt} = k_d\,[\,I\,]$$

ولكن ليس كل الجذور الأوليه الناتجة من تفكك البادىء بالضرورة تتفاعل مع الأحـادي ، وذلك يعني حدوث تفاعلات أخرى منافسة [4] ، لذلك فإنه لقياس معدل البدء فإن الجزء المتكون من الجذور الأولية من البادىء والتي تدخل بالفعل في نمو السلسلة البوليمرية تعطـى الرمـز f ويعبر عن معدل مرحلة البدء كما يلي :

$$r_i = \frac{d[M_1^\cdot]}{dt} = 2 f k_d [I]$$

١-٢-٢ مرحلة النمو أو التكاثر Propagation Step

تعتبر تفاعلات النمو أو التكاثر من أهم تفاعلات البلمرة حيث تنمو المراكز الفعالة المتكونة في مرحلة البدء ويمكن التعبير عن ذلك بالمعادلة التالية :

$$M_1^\bullet + M \xrightarrow{k_p} M_2^\bullet$$

وبجعل المعادلة في صيغة عامة تصبح :

$$M_x^\bullet + M \xrightarrow{k_p} M_{x+1}^\bullet$$

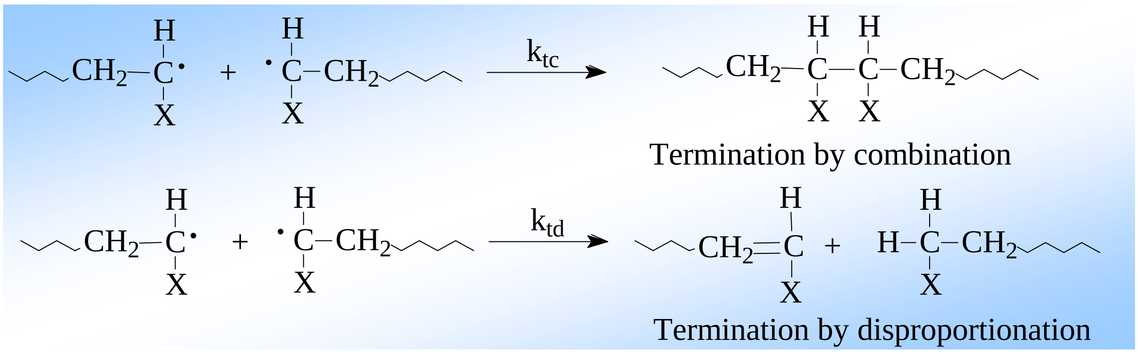
وذلك بافتراض أن فعالية الإضافة لأي أحادي لا تعتمد على طول سلسـلة المركـز الفعـال النامي ($M^\cdot$) [1,5] ويعبر عن معدل النمو بـ r_p كما يلي :

$$r_p = -\frac{d[M^\cdot]}{dt} = k_p [M^\cdot][M]$$

١-٢-٣ مرحلة الإنهاء Termination Step

في هذه المرحلة تفقد المراكز النامية الموجودة بهيئة جذور حـــرة فعاليتها إذ تتحـول الجذور الحرة إلى تراكيب أخرى غير قادرة على النمو .

وهناك نوعان من طرق الانهاء النوع الأول يشتمل على تكون رابطة جديدة بين جـذرين ويسمى ذلك Combination (توحد – ازدواج) والثاني من طرق الانهاء يشتمل على ما يعـرف بـ Disproportionation (عدم التناسب) الذي يتم فيه إنهاء السلسلة الجذريـة Radical Chain حيث في هذه الطريقة ذرة هيدروجين من إحدى السلسلتين تنتقل إلى الأخرى والسلسلة الأخرى التي فقدت بروتونها تتكون عليها رابطة ثنائية ويمكن التعبير عن طرق الانهاء كالتالي :



شكل(١-٢-٣) : طرق إنهاء البلمرة بالجذور الحرة.

ويمكن التعبير عن ذلك بالمعادلات الرياضية التالية:

$$M_X^{\bullet} + M_Y^{\bullet} \xrightarrow{k_{tc}} M_{X+Y} \qquad \text{Combination}$$

$$M_X^{\bullet} + M_Y^{\bullet} \xrightarrow{k_{td}} M_X + M_Y \qquad \text{Disproportionation}$$

حيث : k_{tc} يمثل ثابت السرعة للإنهاء بواسطـة الازدواج .

و k_{td} يمثل ثابت السرعة للإنهاء بواسطة عدم التناسب .

ولكون تفاعلي الإنهاء يحدثان بين جذرين وبنفس الحركية لذلك فإن المعدل الكلي لمرحلـة الإنهاء كمايلي :

$$r_t = -\frac{d[M^\cdot]}{dt} = 2\,k_t\,[M^\cdot]^2$$

حيث : $k_t = k_{tc} + k_{td}$ والعدد ٢ يدل على مشاركة جذرين في كلا نوعي الإنهاء ولتركيب الأحادي ودرجة الحرارة دور كبير في تحديد أي نوعي الإنهاء سيكون سائداً في تفاعل البلمرة .

ومن الممكن مما سبق حساب معدل البلمرة Rate of Polymerization (R_p) ودرجة التحول كدالة في الزمن بتطبيق مبدأ الحالة الثابتة الذي ينص في هذه الحالة على أن معدل تولد الجذور الحرة يساوي معدل استهلاكها (اختفائها) أي أن معدل مرحلة البدء(r_i) يساوي معـدل مرحلـة الانهاء (r_t) :

$$2\,f\,k_d\,[I] = 2\,k_t\,[M^\cdot]^2$$

ومن المعادلة السابقة فإن تركيز الوحدات الجذرية يعطى بالعلاقة :

$$[M^\cdot] = [\,(f\,k_d\,[I]\,/\,(k_t)\,]^{1/2}$$

ومن الصعب عملياً قياس تركيز الجذور ويعوض عن المقدار السابق في معادلـة المعـدل لمرحلة النمو فنحصل على معدل البلمرة R_p كما يلي :

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \left[\frac{f\,k_d\,[I]}{k_t}\right]^{1/2} [M]$$

ومن هذه المعادلة يمكن الاستنباط أن معدل البلمرة يتناسـب طـ ـ ـرديا مـع تركـ ـيز الأحادي (مونومير) ومع تركيز البادىء مرفوعاً للقوة نصف ، وبمعنى آخر فإن معدل البلمـرة

ذو رتبة أحادية first order بالنسبة لتركيز الأحادي وذو رتبـة النصـف Half order بالنسـبة لتركيز البـاديء .

وعند تحول منخفض فإن افتراض ثبات تركيز الباديء يعتبر مقبولاً لكن استهلاك البـاديء في البلمرة لابد أن يضاف إلى الحسابات لذلك :

$$\frac{d[I]}{dt} = k_d [I]$$

وبإجراء التكامل للمعادلة السابقة :

$$[I] = [I]_0 \, e^{-k_d t}$$

ومن ذلك تصبح معادلة البلمرة على الشكل:

$$R_p = \left[k_p \left[\frac{f\,k_d}{k_t} \right]^{1/2} \right] \left[[I]_0^{1/2} [M] \right] e^{-k_d t/2}$$

ويمكن تجزئة المعادلة السابقة إلى ثلاثة أجزاء مختلفة ، حيث الجزء الثاني من المعادلـة يشير إلى أن معدل البلمرة لا زال متناسباً طردياً مع تركيز الأحادي مرفوعاً إلى القـوة واحـد ومتناسباً طردياً أيضاً مع تركيز الباديء مرفوعاً للقوة نصف ، ولكـن تركيـز البـاديء هنـا هـــو التركيز الأولي (Initial Concentration) لذلك فإنه بزيادة تركيز الباديء في محلـول البلمرة فإن معــدل التفاعل سوف يزداد متناسباً طردياً مع الجذر التربيعي لكميـة البـاديء المضاف .

والجزء الثالث من المعادلة السابقة يشير إلى أنه كلما تم استهلاك الباديء فإن البلمرة تتباطأ بشكل أُسي مع زيادة الزمن ، كما أنها بالمثل تظهر تباطؤاً كلما نضب الأحادي (Monomer) .

في حين أن الجزء الأول بين القوسين يشير إلى أن معدل البلمـرة يتناسـب طرديـاً مـع $k_p/k_t^{1/2}$.

وعندما تجرى التجارب لمتابعة حركية تفاعلات البلمرة في المحاليل فمن المتوقـع فإنـه سيلاحظ اعتمادية أحادية الرتبة على تركيز الأحادي (Monomer) ، أما عند إجراء التجارب في محاليل مركزة للأحادي أو في وسط من الأحادي ، فإن حركية البلمرة ستزداد تسارعاً وسـبب هذا هو زيادة لزوجة الوسط بزيادة البلمرة ، ولأن البوليمر أعلى لزوجة من الأحاديات ففي هذه الحالة لايتأثر k_p في حين k_t يتأثر بذلك .

ومن الممكن الآن التعبير عن التحول (Conversion) كدالة في الزمن بمعرفة أن :

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt}$$

وبمساواة المعادلتين اللتين تمثلان R_p ، ثم إجراء التكامل يتم الحصول على:

$$\ln\frac{[M]_0}{[M]} = 2k_p\left[\frac{f\,k_d}{k_t}\right]^{1/2}[I]_0^{1/2}\left(1-e^{-k_d t/2}\right)$$

وعلاوة على ذلك فإن المقدار $([M]_0-[M])/[M]_0$ يساوي أيضاً درجة التحـول والجـزء الذي تفاعل من الأحادي حيث [M] تمثل تركيز الأحادي (Monomer) المتبقي بعد التفاعل فـي حين $[M]_0$ تمثل التركيز البدائي للأحادي .

لذلك فإن المقدار $([M]_0-[M])$ يمثل تركيز الأحادي الذي دخل في التفاعل ومن ذلك يمكن التعبير عن التحول الجزئي كالتالي:

$$\text{Fractional conversion} = \frac{[M]_0-[M]}{[M]_0} = 1-\frac{[M]}{[M]_0}$$

والذي يمكن التعبير عنه أيضاً بـ :

$$\text{Conversion} = 1-\exp-\left\{2k_p\left[\frac{f\,k_d}{k_t}\right]^{1/2}[I]_0^{1/2}\left[1-e^{-k_d t/2}\right]\right\}$$

وكما هو الحال دائماً فالتحول أبداً لن يصل 100% لذلك وضع العامل 1.0 المعطى فـي الحـد الأسي ، كذلك فإنه عند زمن لانهائي فإن التعـبير الذي يعطى لأقصـى تحـول (Maximum Conversion) هو أقل من الواحد بمقدار ما وضع من تركيز بدائي للباديء [6].

$$\text{Maximum Conversion} = 1 - \exp - \left\{ 2k_p \left[\frac{f\ k_d}{k_t} \right]^{1/2} [I]_0^{1/2} \right\}$$

١-٣ طرق إجراء البلمرة بالجذور الحرة Methods Used for Radical Polymerization

يتم إجراء البلمرة بصورة رئيسية بطريقة البلمرة في وسط من الأحادي وهي بلمـرة الكتلة ، وفي وسط من المذيب وفي المستحلب وفي الطور الغازي ، لذلك فإن البلمرة تجرى في أوساط متجانسة وغير متجانسة وفيما يلي بعض التوضيح عن البلمرة في وسط من الأحـادي والبلمرة في المحلول.

١-٣-١ البلمرة في وسط من الأحادي – بلمرة الكتلة Bulk Polymerization

تجرى البلمرة في وسط من الأحادي دون استخدام مذيب للمواد الداخلة في عملية البلمـرة مما يؤدي إلى عدم اتساخ البوليمر الناتج ، لكن العملية الكلية للبلمرة من الصعـب ضـبطها والتحكم بها بسبب ارتفاع درجة حرارة الوسط أثناء البلمرة وتزداد أثناء عملية البلمرة لزوجـة الوسط مما يؤدي إلى صعوبة تصريف الحرارة المنطلقة في بعض نقاط الوسط، أي أن البلمـرة تجري في جميع نقاط الوسط تحت درجات مختلفة من الحرارة ، ويزداد أيضـاً أثنـاء عمليـة

البلمرة احتمال حدوث تفاعلات انتقال المركز النشيط وبالتالي يكون البوليمر غير متجانس مـن حيث الكتلة الجزيئية ، ولتجنب ذلك تجرى عملية البلمرة بسرعة بطيئة وفي حجم غيـر كبيـر نسبياً ومن مميزات هذه الطريقة إمكانية الحصول على البوليمر بنفس شكل الوعاء الذي تجـري فيه عملية البلمرة دون الحاجة إلى معالجة إضافية .

١-٣-٢البلمرة في المحـاول Solution Polymerization

تتميز هذه الطريقة عن السابقة بعدم ارتفاع درجة حرارة بعض النقاط في وسط التفاعـل ، ويعود ذلك إلى أن المذيب المستخدم لإذابة الأحاديات يقوم بامتصاص الحـرارة الناتجـة مـن تفاعل البلمرة كما أن وجود المذيب يسهل من عملية خلط المواد المتفاعلة وبالتالي يعـدل مـن لزوجة الوسط ، إلا أنه في بعض الأحيان يؤدي وجود المذيب في وسط التفاعـل إلـى تلـوث البوليمر الناتج بقايا المذيب التي يصعب التخلص منها كما أن معظم المذيبات تلعب دوراً كبيـراً في تفاعلات المركز النشيط(الفعال) الأمر الذي يؤدي إلى انخفاض الكتلة الجزيئية خاصـة فـي المراحل المتاخرة من التحول والتي يتناقص عندها تركيز الأحادي بشكل ملحوظ .

تجرى عملية البلمرة في المحلول بطريقتين : الأولى يدخل فيها مع الأحادي مذيب يعمل علـى إذابة الأحادي والبوليمر معاً ومحلول البوليمر الناتج يستخدم على حاله (الطلاء والـورنيش) أو يفصل بالترسيب أو بتبخير المذيب .

والطريقة الثانية يستخدم مذيب يذيب الأحادي دون البوليمر الناتج الذي يترسب بعد تكونـه في وسط التفاعل مباشرة [2,7].

١-٤ البدء Initiation

يقصد بالبدء التفاعل الذي بواسطته تتم عملية تكون الجذور الحرة وذلك باستخدام مركبات كيميائية لها القدرة على تكوين جذور حرة يطلق عليها البادئات Initiators ، وهناك أنواع مختلفة من البادئات طبقاً للطريقة التي تتكون بها الجذور الحرة فطرق تكوين الجذور إما أن تكـــون حرارية Thermal أو كيموضوئية Photochemical أو أكسدة واختزال Redox .

وفيما يلي بعض التوضيح عن البادئات التي تكون الجذور الحرة بواسطة التفكك الحـراري والتي تعتبر الأكثر استخداماً وشيوعاً في اصطناع البوليمرات[3,7].

١-٤-١التفكك الحراري للبادئات Thermal Decomposition of Initiators

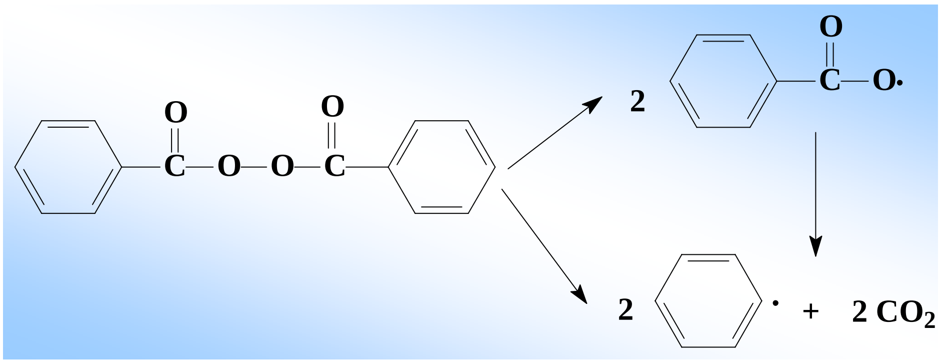
التفكك الحراري للبادئات هو الشكل الأكثر انتشاراً في تكوين (توليدGenerating) الجـذور لبدء البلمرة لكل من البلمرة في المجال التجاري وفي الدراسات التجريبية ، والبادئات المستخدمة بواسطـــة التفـــكك الحراري لتكوين الجذور لا بد أن تكون طاقات تفكـكـها في المـــدى 25-40Kcal/mol .

والمركبات التي تبلغ طاقة تفككها أقل من هذا الحد لا تصلح كبادئـات للبلمـرة وذلـك لســـرعة تفككها وكذلك الحال بالنسبة للمركبات التي طاقة تفككها أعلى(الأكثـر اسـتقراراً) ، وهناك فئات قليلة من هذه المركبات التي تأتي ضمن هذا الحد من طاقة التفكك هـي المركبـات الحاوية على رابطة O-O (أكسجين-أكسجين) أو رابطة S-S (كبريت-كبريت) أو رابطـة N-S

(نيتروجين –كبريت) وتعتبر المركبات الفوق أكسـيدية Peroxides (التـي تحتـوي رابطـة أكسجين-أكسجين) أكثر المركبات شيوعاً واستخداماً كمصادر للجذور Radical sources [1].

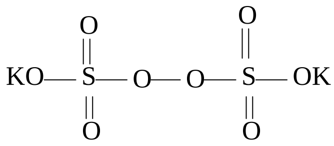
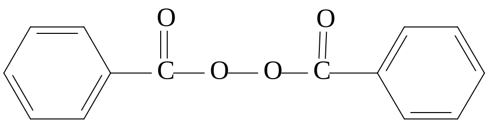
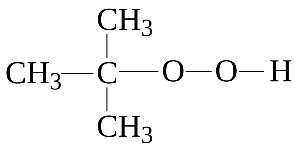
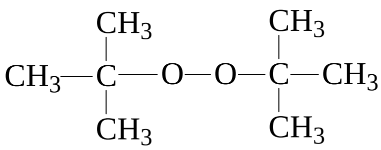
١-٤-٢ المركبات الفوق أكسيدية كبادئات Per-compound as Initiators

المركبات الفوق أكسيدية Per-compound العضوية والغير عضوية لها أهمية خاصة في البلمرة بواسطة الجذور الحرة ، بسبب ذوبانيتها العالية ليس فقط في المذيبات العضوية بل في الكثير من الأحاديات، وهي مناسبة عند استخدامها في بلمرة المحاليل Solution Polymerization وبالمثل في بلمرة الكتلة Bulk Polymerization (البلمرة في وسط من الأحادي) ، وأكثر المركبات الفوق أكسيدية استخداماً مركب Dibenzoyl Peroxide والذي يتفكك في البلمرة في المحاليل في المدى من ٤٠-٨٠ درجة مئوية حسب المعادلة التالية :



مخطط(١-٤-٢) : التفكك الحراري للمركب Dibenzoyl peroxide

والجدول رقم (١-٤-٢) يبين بعض المركبات الفوق أكسيدية المستخدمة في البلمرة كبادئات حرارية ومدى درجات الحرارة التي تستخدم فيها [2].

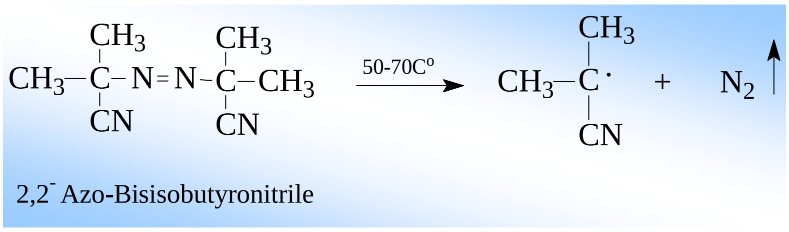
المركب الفـ ـ ـوق أكسيدي PER-COMPOUND	الصـ ـ ـ ـيغة FORMULA	درجةالحرارة المناسبة للبلمرة(ْم) SUITABLE TEMPERATURE (^{o}C)
Hydrogen Peroxide	H—O—O—H	30-80
Potassium Peroxodisulfate		30-80
Dibenzoyl Peroxide		40-100
tert-Butyl Hydro Peroxide		50-120
Di-tert-butyl Peroxide		80-150

جدول رقم (١-٤-٢) : المركبات الفوق أكسيدية .

١-٤-٣ مركبات الآزو كبادئات Azo-compounds as Initiators

مركبات الآزو هي مركبات مناسبة لأن تكون بادئات في البلمرة بواسطة الجذور الحرة وهي المركبات التي فيها مجموعة الآزو - N = N - مرتبطة على جانبيها بذرة كربون ثالثية متصلة بمجموعة نيتريل CN– أو مجموعة استرية Ester group بالإضافة إلى مجموعـات ألكيل ، ومركبات الآزو هي مركبات مستقرة عند درجة حرارة الغرفة ولكنها تتفكك حرارياً Thermally عنـد درجـة حـرارة أعلـى مـن ٤٠ درجـة مئويـة أو تتفكـك

كيموضوئياً Photochemically عند درجة حرارة أقل ٤٠درجة مئوية لتعطي جذر ألكيلـي وينطلق غاز النيتروجين وتستخدم هذه المركبات كبادئات في البلمرة في وسط من الأحـادي وفي البلمرة في المحلول وأشهر مركبات الآزو هو المركـب 2,2ˉAzo-Bisisobutyronitrile والذي يتفكك بالحرارة حسب المعادلة التـــالية: [1]



مخطط(١-٤-٣) : التفكك الحراري للبادىء 2,2ˉ Azo-Bisisobutyronitrile

١-٥ أهمية البلمرة المشتركة المتسلسلة Importance of Chain Copolymerization

البلمرة المشتركة المتسلسلة(ذات النمو المتسلسل) مهمة وذلك لعدد من الاعتبارات ، فعـن طريق البلمرة المشتركة يتم التعرف على سلوك الأحاديات في البلمرة عند دراسة تأثير التركيب الكيميائي على الفعالية Reactivity ، وتعتبر البلمرة المشتركة مهمـــة مـن المنظـورالتقني Technological Viewpoint حيث زادت قدرة علماء البلمرة والباحثين على اصطناع البوليمرات بخصائص مرغوبة ومحددة ، كما ساعدت البلمرة المشتركة في اصطناع أعداد غير محدودة من المنتجات البوليمرية عن طريق تغيير طبيعة ونسب الأحاديـات المتفاعلـة لتكـوين البـوليمر المشترك [1] والأهمية الصناعية للبلمرة المشتركة في الوقت الحاضر كبيرة ، وذلك لإمكانيـة تحضير بوليمرات جديدة ذات مواصفات محددة كزيادة المرونة وخفض درجة الانتقال الزجاجي وتقليل درجة التبلور وزيادة المقاومة للتشقق بفعل المذيبات العضـوية وتحسـين الكثيـر مـن

الخواص الميكانيكية للبوليمر مثل زيادة قوة التصادم للبوليمر وذلك بإدخـال وحـدات تركيبيـة معينة في البوليمر .

كما تعمل البلمرة المشتركة على معالجة العديد من المساويء الموجودة في البـوليمرات سـواء الصناعية أم الطبيعية ، كزيادة قابليتها لتقبل الأصباغ وزيادة مقاومتها تجاه المذيبات والـدهون وغيرها .

١-٦ أنواع البوليمرات المشتركة Types of Coplolymers

يحتوي البوليمر المشترك على وحدات بنائية من الأحاديات الداخلة في عملية البلمرة فـي كل جزيء من جزيئاته ، وإذا كانت البلمرة المشتركة ثنائية أي تحدث بين أحـاديين ورمزنـا للأحادي الأول والثاني بالرمزين A وB على التوالي [8] لذلك فإن أنواع البوليمرات المشـتركة التي تتكون من بلمرتهما هي :

١-٦-١ البوليمرات المشتركة العشوائية Random Copolymers

في هذا النوع من البوليمرات المشتركة تكون الوحدات التركيبية المختلفة موزعة فـي سلسلة البوليمر بشكل عشوائي و يكون للبوليمر المشترك التركيب التالي :

$$\cdots A - A - B - A - B - B - A - A - B - A - B - B \cdots$$

وهذا الصنف أكثر أنواع البوليمرات المشتركة شيوعاً .

١-٦-٢البوليمرات المشتركة المتناوبة (المتبادلة) Alternating Copolymers

تتناوب الوحدات التركيبية المختلفة في السلسلة البوليمرية ويكون للبوليمر التركيب التالي :

··· A – B – A – B – A – B – A – B – A – B – A – B···

١-٦-٣ البوليمرات المشتركة القالبية Block Copolymers

في هذه البوليمرات المشتركة تكون الوحدات التركيبية مرتبة على هيئة قوالب مرتبطة مـع بعضها على طول سلسلة البوليمر في شكل كتل (قوالب) من البوليمر المتجانس متصـلة بكتـل أخرى من نوع آخر من البوليمر المتجانس وتكون في الغالب خطية كما في الشكل (١-٦-٣) التالي :

···A – A – A – A - A - A - B – B – B – B – B···

١-٦-٤ البوليمرات المشتركةالمطعمة Graft Copolymers

تتكون السلاسل الرئيسية في هذه البوليمرات المشتركة من نوع واحد من الوحدات التركيبية ويتفرع منها سلاسل من الأحادي الآخر على هيئة تفرعات مرتبطة بالسلسلة الرئيسية للـتخاص من عيوب معينة أو لغرض إدخال خواص مرغوبة فيه ويكون لهذا النـوع مـن البـوليمرات المشتركة التركيب التالي :

```
....A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A.......
                B       B
                B       B
                B       B
                B       B
                B       B
                B       B
```

١-٧ تركيب بوليمرات الإضافة المشتركة Composition of Addition Copolymers

لقد وجد في جميع الدراسات التجريبية التي أجريت على البلمرة المشـتركة أن تركيـب (محتوى) البوليمرات المشتركة يختلف عن تركيب خـليط تفاعل البلمرة ، ويعود سبب ذلك إلى اختلاف ميل الأحاديات للدخول في البلمرة المشتركة فبعض الأحاديات تزداد فعاليتها في البلمرة المشتركة والبعض الآخر تقل فعاليتها ، ولهذا السبب لا يمكن إيجاد تركيب البوليمر المشـترك من معرفة فعالية الأحاديات تجاه البلمرة المتجانسة Homopolymerization ، وفي جميع طـرق قياس تركيب البوليمر المشترك تم افتراض أن الفعالية الكيميائية للسلسلة النامية تعتمد على وحدة الأحادي الموجودة في الطرف النامي للسلسلة ، ولا تعتمد على تركيب السلسلة، ولغرض اشتقاق المعادلة المعبرة عن تركيب البوليمر المشترك نأخذ البوليمر المشترك المكون الأحـــــاديين (M_1 , M_2) ، فالبلمرة المشتركة لهذين الأحاديين تؤدي إلى تكوين نوعين من السلاسـل الناميـة النوع الأول ينتهي بجذر الأحادي M_1 والنوع الآخر ينتهي بجذر الأحادي M_2 ويرمز لكلا نوعي السلاسل كما يلي :

$$\wedge\!\wedge\!\wedge\!\wedge\!\wedge M_1^{\cdot} \quad \text{و} \quad \wedge\!\wedge\!\wedge\!\wedge\!\wedge M_2^{\cdot}$$

ومن افتراض أن الفعالية للسلاسل النامية تعتمد فقط على وحدة الأحادي في نهاية السلسـلة لذلك يكون من المحتمل حـدوث التفاعـلات [3,9,10] التالية :

$$\sim\sim\sim M_1^{\bullet} + M_1 \xrightarrow{k_{11}} \sim\sim\sim M_1^{\bullet} \quad (a)$$

$$\sim\sim\sim M_1^{\bullet} + M_2 \xrightarrow{k_{12}} \sim\sim\sim M_2^{\bullet} \quad (b)$$

$$\sim\sim\sim M_2^{\bullet} + M_1 \xrightarrow{k_{21}} \sim\sim\sim M_1^{\bullet} \quad (c)$$

$$\sim\sim\sim M_2^{\bullet} + M_2 \xrightarrow{k_{22}} \sim\sim\sim M_2^{\bullet} \quad (d)$$

حيث أن k_{11} هو ثابت سرعة إضافة السلسلة النامية المنتهية بالأحادي M_1 لنفس الأحـادي M_1 و k_{12} هو ثابت سرعة إضافة السلسلة المنتهيـة بالأحـادي M_2 للأحـادي M_2 ، ومـن المعادلتين (a,c) يلاحظ استهلاك الأحادي M_1 ، ومن المعادلتين (b,d) يلاحظ استهلاك الأحـادي M_2 ، وسرعة استهلاكهما واختفائهما تمثلان سرعة دخولهما في تركيب البوليمر المشترك :

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^{\cdot}][M_1] + k_{21}[M_2^{\cdot}][M_1] \quad (e)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^{\cdot}][M_2] + k_{22}[M_2^{\cdot}][M_2] \quad (f)$$

وبافتراض وجود حالة الثبات(steady State) لكي يبقى تركيز السلاسل النامية ثابتاً ، وهذا يعني أن سرعة التفاعلين (b,c) متساوية كما يلي :

$$k_{21}[M_2^{\cdot}][M_1] = k_{12}[M_1^{\cdot}][M_2]$$

وبقسمة المعادلة (e) على المعادلة (f) ، وبالتعويض عن المقدار k_{11}/k_{12} بـ r_1 والمقـدار k_{21}/k_{22} بـ r_2 نحصل على معادلة البلمرة المشتركة التي هي كما يلي :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \, \frac{r_1[M_1]+[M_2]}{[M_1]+r_2[M_2]} \quad (\text{Copolymerization Equation})$$

تدعى المعادلة السابقة بمعادلة البلمرة المشـتركة Copolymerization Equation وهـي المعادلة المعبرة عن تركيب البوليمر المشترك .

تركيب البوليمر المشترك -$d[M_1]/d[M_2]$- هو النسبة المولية لكلا الأحـاديين فـي البـوليمر المشترك الناتج ، والمعادلة السابقة تربط تركيب البوليمر المشترك بتركيز الأحاديين في خلـيط البلمرة ، ويعبر عن تركيزهما بالرمزين $[M_1]$ و $[M_2]$ على التوالي ، وكذلك تربطه بالمتغيرين r_1 و r_2 اللذان يمثلان نسب فعالية الأحاديين الداخلين في البلمرة المشتركة فإذا كانت قيمـة r_1 أكبر من الواحد فهذا يعني بأن السلاسل النامية المنتهية بالجذر M_1 تفضل إضافة الأحـادي M_1 بدلاً من M_2 ، أما عندما تكون r_1 أقل من الواحد فهذا بأن السلاسل النامية المنتهيـة بالجـذر M_1 تفضل إضافة الأحادي المخالف أي M_2 .

ويمكن التعبير عن تركيب البوليمرات المشتركة بدلالة الكسـ ـ ـر المولي Mole fraction للأحاديين M_2 , M_1 في البوليمر المشترك ، فلو فرضنا بأن الكسر المـولي للأحـاديين M_2 , M_1 فـ ـي مزيج البلمرة تمثل f_1 وf_2 على التوالي ، وأن الكسر المولي لهما في البوليمر المشـترك هو F_1 , F_2 على التوالي عندئذ يكون:

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]}$$

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]}$$

وبربط المعادلتين السابقتين ومن ثم التعويض في معادلة البلمرة المشتركة :

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

وتعبر المعادلة السابقة عن تركيب البوليمر المشترك بدلالة الكسر المولي للأحاديين في البوليمر المشترك [1] .

١-٨ نسب فعالية الأحاديات Monomer Reactivity Ratios

تعرف **نسب الفعالية** [11] للأحاديات التي هي r_1 و r_2 على أنها نسبة ثابت سرعة تفاعل إضافة جذر من الأحادي الأول إلى الأحادي الأول نفسه إلى ثابت سرعة إضـافة جـذر مـن الأحادي الأول إلى الأحادي الثاني.

فعندما تكون: $r_1 > 1$: فإن ذلـك يعنـي أن الجـذر $M_1^{\cdot}$ يفضـل إضـافة M_1 ، وعـنـدما تكـون: $r_2 < 1$: فإن ذلك يعني أن الجذر $M_1^{\cdot}$ يفضل إضافة M_2 .

فمثلاً في نظام Styrene (M_1) مـع Methyl Methacrylate(M_2) حيث :

$$r_1=0.52 \quad ; \quad r_2=0.42$$

فإن ذلك يعني أن كل جذر من الأحادي الأول يضيف من الأحادي الآخر مثليه تقريباً أسرع من إضافته لنفس وحداته ، وحيث أن ثوابت سرعة الابتداء والإنهاء لا تظهر في معادلـة البلمـرة المشتركة فذلك يعني أن التركيب للبوليمر المشترك غير معتمد على المعدل الكلي للتفاعـل ولا على تركيز الباديء ، ونسب الفعالية غالباً لا تتأثر بوجود المثبطات وعوامل انتقـال السلسـلة وكذلك المذيبات .

ولقد أجريت العديد من الدراسات على حساب نسب الفعالية للأحاديـات [12] وذلـك لأهمية هذه الدراسات في معـرفة البنية التركـيبية الدقـيقة للبـوليمر المشـترك

وسيرتكز موضوع بحثنا على تحضير بوليمرات مشتركة (Microstructure of Copolymer) لبعض أحاديات القصدير العضوية مع بعض أحاديات الفينيل ، و حساب نسـب الفعاليـة لتلـك الأحاديات الداخلة في البلمرة المشتركة .

١-٩ تأثير قيم نسب الفعالية على نوع البوليمر المشترك

Effect of Monomer Reactivity Ratios on Copolymer Type

تنقسم البلمرة المشتركة إلى ثلاثة أنواع بالاعتماد على حاصل ضرب قيمتي نسب الفعاليـة r_1r_2 ، فحـاصل الضرب لقيمتي نسب الفعالية للأحـاديين قد يسـاوي الواحـد أو يكون أكبر أو أصغر من الواحد وهي كما يلي :

١-٩-١ البلمرة المشتركة المثالية Ideal Copolymerization

عندما تكون $r_1r_2= 1.0$ فالبوليمر المشترك يطلق عليه عندئذ البوليمرالمشترك المثالي يحدث عندما يكون كلا نوعي أجزاء السلاسل النامية المنتهية بالجذر $M_1^{\cdot}$ و $M_2^{\cdot}$ تعطي نفس التفضيل لإضافة أحد الأحاديين وعند هذه الظروف فإن :

$$\frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{k_{12}}{k_{11}} \quad \text{or} \quad r_2 = \frac{1}{r_1}$$

وتكون معدلات سرع دخول (اشتراك) الأحاديين في البوليمر المشترك غير معتمـدة علـى تماثل الوحدة في نهاية السلاسل النامية وتصبح معادلة البلمرة المشتركة على الصورة :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

ومعادلة تركيب البوليمر المشترك تصبح على الصورة :

$$F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2}$$

أغلب الأنظمة الآيونية (آنيونية أو كاتيونية) تتميز بالسلوك المثالي للبلمـرة المشـتركة ، فعندما تكون $r_1=r_2=1.0$ فإن كلا الأحاديين يظهران نشاطية متساوية تجاه السلاسل النامية ويكون تركيب البوليمر المشترك هو نفسه تركيب خليط البلمرة بترتيب عشوائي للأحاديين ضمن سلسلة البوليمر المشترك.

وفي الحالة التي تكون فيها قيمتي نسب الفالية للأحاديين مختلفتين حيث $r_1>1.0$ و $r_2 < 1.0$ أو $r_1< 1.0$ و $r_2 > 1.0$ سيكون أحد الأحاديين أكثر نشاطاً تجاه كلا نـوعي السلاسـل الناميـة وسيحتوي البوليمر المشترك على أكبر نسبة من الأحادي الأكثر نشاطاً فـي وضـع عشـوائي (random placement) [1].

١-٩-٢ البلمرة المشتركة المتنـاوبة Alternating Copolymerization

تحدث عندما : $r_1=r_2=0$ (أو $r_1r_2=0$) حيث كلا الأحاديين يدخلان إلى البوليمر المشـترك بكميات متساوية في وضع غير عشوائي أي في ترتيب متبادل خلال سلسلة البوليمر المشترك ، وهذا النوع فيه كلا نوعي السلاسل النامية تفضل إضافة الأحادي الآخر أي أن السلسلة المنتهية بالجذر $M_1^{\cdot}$ تضيف فقط M_2 و السلسلة المنتهية بالجذر $M_2^{\cdot}$ تضيف فقط M_1 وتختزل في هـذه الحالة معادلة البلمرة المشتركة لتصبح على الصورة :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1.0$$

ومعادلة البلمرة المشتركة بالكسور المولية تصبح على الصورة :

$$F_1 = \frac{1}{2}$$

سلوك العديد من الأحاديات في أنظمة البلمرة المشتركة يقع بين السلوك المثالي (العشوائي) والسلوك المتناوب ، فكلما اقتربت قيمة حاصل الضرب لقيمتي نسب الفعالية من الصـفر فإنـه يكون للأحاديين في سلسلة البوليمر المشترك ميل نحو السلوك المتناوب ، في حين كلما اقتربت القيمة للواحد الصحيح يكون هناك ميل نحو السلوك المثالي (Ideal Behavior) .

هناك وضع خاص ينشأ عن كون نسب فعالية أحد الأحاديين أكبر بكثير من الآخـر $r_1 >> r_2$ ($r_2 << 1.0$ و $r_1 >> 1.0$) أي أن كلا نوعي السلاسل النامية تفضل إضافة الأحـادي M_1 ، أي أن هناك ميل تجاه البلمـرة المتجانسـة المتعاقبـة (Consecutive Homopolymerization) أي أن الأحادي M_1 يميل للبلمرة المتجانسة حتى تمام استهلاكه ثم يتلـوه الأحـادي M_2 فـي البلمـرة المتجانسة حتى انتهاءه .

١-٩-٣ البلمرة المشتركة القالبية (الكتلية) Block Copolymerization

حيث : $r_1 > 1$ و $r_2 > 1$ (وكذلك عندما $r_1 r_2 > 1$) يكون هناك ميل لتكوين البـوليمر المشـترك القالبي (الكتلي) أي يوجد قالبين من كلا الأحاديين ، والأنظمة التي يكون فيها r_1 وr_2 أكبر مـن الواحد قليلة وغالباً ما يحـدث ذلـك وخصوصـاً عنـد استخـــــدام بادئـات تناسـقية (Coordination initiators) [1] .

١-١٠ تأثير ظروف التفاعل على البلمرة المشتركة
Effect of Reaction Conditions on Copolymerization

إن البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة لا تعتمد على طبيعـة مرحلـة البـدء أو الانتهاء ، وكذلك نسب الفعالية وتركيب البوليمر المشترك لا تعتمد على وسط التفاعل فقـيم نسب الفعالية (r values) لا تتأثر فيما إذا أجريت البلمرة عن طريق الكتلة أو في المستحلبات أو في مذيبات مختلفة باستثناء الحالات التي يكون فيها أحد الأحاديين ذائباً نسـبياً ولدرجـة الحرارة تأثير قليل على نسب الفعالية فقد وجد مثلاً أن قيم r_1 و r_2 لنظام سـتايرين- ميثيـل ميثا أكريلات هي : 0.52 و 0.46 عند $60\ C^0$ ، 0.59 و 0.54 عند $131\ C^0$ أما تأثير الضـغط على البلمرة المشتركة فبشكل عام للضغط تأثير مشابه لتأثير درجة الحرارة فبزيادة الضغط عموماً يكون التغير في نسب فعالية الأحاديات باتجاه السلوك المثالي للبلمرة المشتركة .

١-١١ الفعـــاليـــة Reactivity

فعالية الأحادي تجاه الجذر تعتمد على فعاليتي الأحادي والجذر ، والفعاليـات النسـبية للأحاديات وجذورها و تحليل نتائج نسب الفعالية ، وقيمة فعالية الأحادي يمكـن الحصـول عليها من مقلوب نسبة فعالية الأحادي (1/r) وتعني نسبة معدل تفاعل الجذر مـع الأحـادي الآخر إلى تفاعله مع نفس أحاديه (Its monomer) ، والعـوامل التـالية تـؤثر علـى فعـالية الأحـادي .

١-١١-١ تأثير الرنين (الطنين) Resonance Effect

لقد أثبتت العديد من الدراسات أن للرنين الالكتروني تأثير على نسب الفعالية للأحاديات تجاه البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة فوجود مجاميع مانحة للالكترونات قادرة على تكوين رنين تزيد من فعالية الأحادي للتفاعل مع الجذر النـامي ، والفعاليـة النسـبية(1/r) للأحادي تزداد بوجود تراكيب قادرة على تكوين تراكيب رنينية فيمكن ترتيـب المجـاميع المانحة للالكترونات حسب الترتيب التالي :

C_6H_5- , CH_2=CH- > -CN , -COR > -COOH > -COOR > -Cl > -OCOR , -R > -OR , -H

والمجاميع الغير مشبعة المانحة للالكترونات أكثر قدرة على الثبـات الرنينـي وذلـك لوجود إلكترونات باي التي تساهم في تكوين التراكيب الرنينية .

١-١١-٢ تأثير الإعـــاقة الفـــراغية على تركيب البوليمـــرات المشتركة

The Steric Effect On The Copolymer Compostion And Reactivity Ratio

للإعاقة الفراغية تأثير كبير على فعالية الأحادي مع الجذر الحر ، فإن الفعالية بشـكل عـام تقل كلما ازداد تأثير الإعاقة الفراغية سواء في الأحادي أو الجذر الحر النامي .

١-١١-٣ تأثير القطبية على فعالية الأحادي The Polar Effect On The Reactivity

إن لقطبية الأحادي تأثير كبير على فعاليته تجاه البلمرة المشتركة ، فقـد وجـد فـي العديد من الدراسات أن زيادة قطبية الأحادي تؤدي إلى زيادة الميل نحو السـلوك المتبـادل (Alternation) في البوليمر المشترك ويستدل على ذلك عادة من قيمة حاصل ضرب نسـب الفعالية للأحاديين r_1r_2 وبشكل عام يمكن القول بأن تكوين البوليمر المشترك المتناوب يزداد تفضيلاً كلما زاد الاختلاف أو زاد الفرق بين قطبية الأحاديين [1].

١-١٢ حسـاب نسـب الفعـالية للأحـاديات

Determination of Monomer Reactivity Ratios

يتم حسـاب نسب الفعـالية للأحاديات المدروسة في نظم البلمرة المشتركة مـن النتـائج التجـريبية وذلك بمعـرفة محـتوى البوليمـر المشـترك Copolymer Composition مـن الأحاديين بالمولات ، ويعبر عن محتوى البوليمر المشترك من أحد الأحاديين بما يلي :

$$f_1 = \frac{m_1}{m_2} \qquad , \qquad f_2 = \frac{m_2}{m_1}$$

حيث: m_1 و m_2 يرمزان للكسرين الموليين Mole Fractions للأحاديين على التـوالي.

وf_1 و f_2 تمثلان حاصل قسمة الكسرين الموليين للأحاديين في البوليمر المتكـون ، ويعـرف ذلك أيضاً بالنسبة المولية (Molar Ratios In Copolymer) .

وحيث أن محتوى خليط التفاعل معلوم مسبقاً عند إجراء التجربة الذي يدخل أيضاً في طريقـة الحساب لنسب الفعالية ويعبر عن محتوى التفاعل (Feed Composition) بمايلي :

$$F_1 = \frac{M_1}{M_2} \quad , \quad F_2 = \frac{M_2}{M_1}$$

حيث : M_1 و M_2 يمثلان الكسرين الموليين للأحاديين في خليط تفاعل البلمرة ويطلق علـى حاصل قسمتهما (F_1 , F_2) بالنسبة المولية في خليط التفاعل (Molar Ratios In Feed) ومن القيم السابقة التي تحدد تجريبياً يتم التعويض في الطرق الخطية لحساب نسب الفعالية .

١-١٣ طـ ـريقة حساب نسب الفعالية للأحاديات في هذا البحث

Method Used In Determination Monomer Reactivity Ratios In This Research

لقد قمنا في هذا البحث بدراسة سلوك الأنظمة المدروسة واستخدمنا في هذه الدراسـة محتـوى البـ ـوليمر المشـ ـ ـترك مـ ـن القصـ ـدير(Tin Content) وكـ ـ ـذلك النـ ـيتروجين(Nitrogen Content) للدلالة على محتوى البوليمر المشترك من أحد الأحاديين كما هو متبع في أغاب الدراسات المطبقة على أحاديات القصدير العضوية [13,14] وكذلك الأحاديات التي تحتوي على نيتروجين في بنيتها التركيبية.

والطريقة التي طبقناها في الدراسة هي طريقة Fineman-Ross وفيما يلي بعض التوضـيح عن هذه الطريقة .

١-١٣- ١ طريقـة Fineman-Ross (FR - Method)

تعتمد هذه الطريقة [9] على اسـتخدام محتوى البوليمرالمشترك من أحـد الأحـاديين ، ومحتوى خليط التفاعل لعدد من التجـارب التي تـم فيها تغييرمحتوى خـليط التفاعل بهدف

معـرفة محتوى البوليمر المتكـون عن تحول منخفـض ، ومن حسـاب محتـوى البـوليمر المشترك ومحتوى خليط التفـاعل ، وبرسـ ـم العـ ـ ـلاقة بين F^2/f على المحـور السيني و$F/f(f-1)$ على المحور الصادي كما هو مبين بالعلاقة التالية:

$$\frac{F(f-1)}{f} = r_1 \frac{F^2}{f} - r_2$$

نحصل على خط مستقيم ميله يساوي r_1 و قاطعه r_2 .

حيث: F هي F_1 وf هي f_1 تعبران عن محتوى خليط التفاعل ومحتوى خليط البلمرة المشتركة على التوالي لأحد الأحاديين الذي له نسبة الفعالية r_1 وتكون r_2 نسبة الفعالية للأحادي الثاني .

١-١٤ المسح الأدبي لبوليمرات القصدير العضوية ودراسات نسـب الفعالية للأحاديات

Literature Review of Organotin Polymers And Studies of Reactivity Ratios of Monomers.

١-١٤-١ مقدمة Introduction

لقد بدأت الأبحاث المنظمة على مركبات القصدير العضوية سنة ١٩٥٠م كمـواد حيويـة (مبيدات حيوية)Biocides وذلك عن طريق تحضير بوليمرات تحتوي على ذرات معدنية تكـون داخلة في الوحدات البنائية لتلك البوليمرات ،وقد درست خواص تلك البوليمرات[15] ، وقد تـم إحلال ذرات القصدير العضوية بدلاً من الرصاص والزئبق والنحاس (وذلك لوجود العديد مـن الأسباب التي لاتسمح باستمرار استخدامها بسبب سميتها العالمية تجاه الثدييات (Mammalians) وأخطارها الضارة على البيئة [16].

تتميز مركبات القصدير العضوية بأنها تتحلل في الطبيعة ببطء لتعطي نواتج غير عضوية غير سامة [17] .

وقد عملت العديد من الدراسات في السنوات الأخيرة على تلك المركبات علـى كـل مـن الفطريـات ،البكتيريـا،الكائنـات البحريـة الدقيقـة ،الديـدان،الميكروبـات،القواقـع البحرية،والحشـرات[18-20] .

ومن الاستخدامات التطبيقية لمركبات القصدير العضوية هو اسـتعمالها كمبيـدات للفطريـات وكمواد حافظة للأخشاب[21] (Wood Preservation).

كما يمكن استخـدام تلك المركـبات كطـلاء ضد العفن والحشـف البحـري [16] (Anti Fouling Coating) التي تسببه الكائنات الحية الدقيقة (Microorganisms) .

١-١٤- ٢ بوليمرات القصدير العضوية Organotin Polymers

هي المركبات التي تحتوي على ذرة واحدة أو أكثر من ذرات القصدير المرتبطة بمجاميع الألكيل أو الفينيل العضـوية (Alky1 or Pheny1 Organotin Group) المرتبـطـة بـالكربون أو الأكسجين أو النيتروجين في السلسلة الرئيسية للبوليمر أو تكون متدلية (Pendent) علـى طـول السلسة.

١-١٤-٣ دراسات نسب الفعالية للأحاديات في نظم البلمرة المشتركة

Literature Review of Monomers Reactivity Ratios In Copolymerization Systems

تعتبر الدراسات التي تجرى لحساب نسب الفعالية من التطبيقات المهمـة بعـد تحضـير البوليمرات المشتركة ، وهي تشغل حيزاً كبيراً من اهتمام الباحثين (الأكاديميين) والعاملين فـي مجال الأبحاث الصناعية التطبيقية بهدف معرفة سلوك الأحاديـات أثنـاء تحضـير البـوليمر المشترك ومن قيمتها المقاسة تجريبياً يتم تصنيف البوليمر المشترك المتكـون وكـذلك حسـاب بعـض العـوامل (القطبية والرنين) (Q , e).

فقد بـدأ الاهتمـام بالدراسات الحـركية للبوليمرات المشتركة منـذ عـام ١٩٣٠م عندما قـام Staudinger بدراسـة البلمـرة المشـتركة لـ Vinyl Chloride مـع Vinyl Acetate حيث قام بتحضير بوليمر مشترك بتفاعل عدد مولات متكافئة من كلا الأحاديين ، وتوصل من خلال عملية تجزيء البوليمر المشترك Fractionation الناتج لمعرفة مكوناته أن الأحاديات تختلف في مقدرتها على الدخول في عملية البلمرة المشتركة ، إذ وجـد أن البـوليمر المشترك لا يحتوي على نفس الكميات من الأحاديين اللذين يتكون منهما ، ووجد أن أحاديـات

الاسترات الأكريلية Acrylic Esters تكون ذات سرعة أكبر من Vinyl Chloride عند دخولهـا معه في بلمرة مشتركة ، ووجد في المراحل الأولى للبلمرة أن البوليمر الناتج أغنـى بوحـدات الأكريلات وبعد انتهاء كمية الأكريلات يصبح البوليمر غنياً بوحدات كلوريد الفينيـل ، ووجـد أيضاً أن التغير في التركيب يمكن تقليصه بإضافات تدريجية من الأحـادي الأكثـر نشـاطاً More Active خلال دورة البلمرة المشتركة ، كما توصل من خلال التجارب التي أجراها إلـى أن أحـادي بلا مـاء المـاليك Maleic Anhydride وأحاديات أخرى تتبلمر بلمرة متجانسـة بصعوبة بالغة وتدخل في بلمرة مشتركة بسهولة مع أحاديات أخرى مثل الاسـتايرين وكلوريـد الفينيل .

في عام ١٩٣٦م قام Dostal بأول دراسة على ميكانيكية البلمرة المشـتركة بـافتراض أن معدل إضافة الأحادي إلى الجـذر الحـر النـامي تعتمـد فقـط علـى طبيعـة المجمـوعة الطـرفية End Group على سلسلة الجذر ، ووضع مخطط البلمرة المشتركة دون التأكد مـن ذلك تجريبياً .

وفي عام ١٩٤٤م قام كل من Alfery و Mayo و Simha و Wall بدراسـات منفصـلة لتوضيح مخطط Dostal ، وافتراضوا مبدأ حالـة الثبـات وتوصـلوا إلـى معادلـة البلمـرة المشتركة[11] ، واستفيد من معادلة البلمرة المشتركة بعد ذلك فـي دراسـات مختلفـة خطيـة وأخرى غير خطية ، وكذلك طرق إحصائية تهدف جميعهـا لحسـاب نسـب الفعاليـة r_1 و r_2 للأحاديان الداخلان في البلمرة المشتركة الثنائية Binary Copolymerization وتمـت دراسـة العـديد من أنظمة البلمرة المشتركة بواسطتها ، فقد قام Mayo وزميلـه Lewis [22] بـاقتراح طريقة خطـيـة عرفت باسم Intersection Method ، حـيث استخـدمت لحسـاب نسب الفعـالية لكـل مـن Methyl Methacrylate (M_1) و Stryrene (M_2) فوجدا بالحسـاب

أن $r_1= r_2=0.5$ ، والجدول رقم (١-١٤-٣-١)يوضح الدراسات التي أجريـت لوضـع طـرق حسابية لنسب الفعالية .

المـ ـرجـع Reference	الاخـتـصـ ـ ـار Method Symbol	اسـ ـ ـ ـم الطـ ـ ـريقة Method Description	م
22	ML	Mayo-lewis	١
9	FR	Fineman –Ross	٢
23	KT	Kelen-Tudos	٣
24	ex -KT	Extended Kelen-Tudos	٤
25	TM	Tidwell-Mortimer	٥
26	NLO	Nonlinear optmization	٦
26	NLS	Nonlinear least square	٧
27	BF	Barson-Fenn	٨

جدول (١-١٤-٣-١) : بعض طرق حساب نسب الفعالية.

وقد أجريت العديد من دراسات نسب الفعالية لكثير من الأحاديات في السنوات الماضـية والجدول رقم (١-١٤-٣-٢) يوضح بعض من تلك الدراسات مـن حيـث أنظمـة البلمـرة المشتركة المدروسة وأعوام النشر والباحثون .

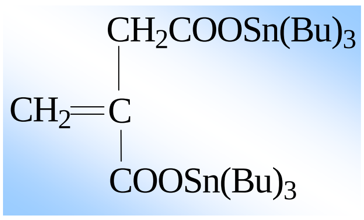
وازداد الاهتمـام بإجراء دراسات نسـ ـب الفعالية لأحاديات القصدير كـذلك فقـد قـام Subramaninian [28] وزمـلاؤه بحسـاب نسب فعـ ـ ـالية الأحـ ـ ـاديات لكـ ـل مـن Tri-n-Butyltinmethyl Methacrylate مع المونومر Glycidyl Methacrylate .

كما تمـ ـ ـت دراسـة وحسـاب نسـب فعـالية الأحـاديات للبلمـ ـرة المشتركة لكـل

من الأحادي Tri-n-Butyltin Acrylate و Tri-n-Butyltinmethyl Methacrylate مع كل من : Methyl Acrylate ، n-Propyl Methacrylate ، Allyl Methacrylate ، N-Butyl Methacrylate ومع كل من Acrylonitrile وStyrene [29-32] حيث تبين من تلك الدراسات أن الميل تجاه التبادل في البوليمرات المحضرة يزداد مع زيادة طول سلسلة الألكيل للميثيل أكريلات ولأسترات حامض الأكريلك .

كما قام Messiha [33] بدراسة ظروف البلمرة المشتركة الثنائية والثلاثية للأحاديات Tri-n-Butyltin Acrylate وTri-n-Butyltin Methyl Methacrylate مع كل من Vinyl Acetate وN-butyl Methacrylate ، ووجد أن نسب فعالية الأحاديات المتحصل عليها لأحاديات القصدير العضوية كانت أكبر من القيم الفعلية لأحاديات N-butyl methacrylate و Vinyl Acetate.

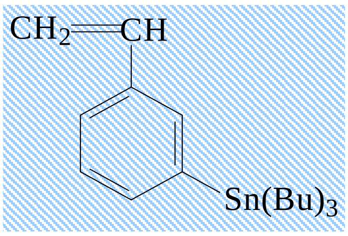
وقام شعبان وزملاؤه أيضاً بتحضير الأحادي Di-(Tri-n-Butyltin)Itaconate ذوالصيغة :



ودراسة البلمرة المشتركة له [13] مع كل من 2-Chloroethyl Acrylate و n-Butyl Acrylate و Allyl Methacrylate باستخدام الـ AIBN كبادئ للبلمرة عند درجة حرارة ٧٠ درجة مئوية في الطولوين(Toluene) كمذيب ، بتركيز كلي للأحاديات $[M]_{total}=1.5$ mol/l مع إيقاف البلمرة عند تحول كلي Overall Conversion أصغر من أويساوي (10 Wt/Wt %) ، وتم حساب محتوى البوليمر المشترك عن طريق تقدير محتواه من

القصدير بالحرق وفقاً لطريقة Gilman&Rosenberg ، وقاموا أيضاً بحسـاب نسـب الفعاليـة للأحـــاديات باستخدام طريقة Fineman-Ross و Kelen-Tüdös الخطيتين كما قاموا بحساب قيمتي القطبية والرنين(Q , e) ، وقاموا أيضاً [14] بدراسة البلمرة المشتركة للأحادي السابق مع كل من Methyl Acrylate و Ethyl Acrylate و N-Vinyl Pyrrolidone و Acrylonitrile عنـد درجة حرارة ٦٠ درجة مئوية بنفس ظروف الدراسة السابقة وحسبوا نسب الفعالية للأحاديـات وقيمتي Q و e بنفس طرق الدراسة السابقة التي قاموا بها .

كما قـام الـ ـذياب وزملاؤه [34,35] بإجراء دراسة للبلمـرة المتجانسـة والمشـتركة بالشقوق الحـرة للأحادي 3-Tri-n-Butyltin styrene ذو الرمز (3-BTS) والذي لـه الصـيغة التركيبية التالية :



مع كـل مـن (ST) Styrene ، (EA) Ethyl Acrylate ، (MMA) Methyl Methacrylate ، (VA) Vinyl acetate و(AN) Acrylonitrile ، وقد قاموا بحساب نسب فعالية الأحاديات ، وقيم كل من e وQ (تأثير القطبية والرنين)وكذلك قاموا بحساب قيمة T_g (درجة الانتقال الزجاجي) و T_m (درجة الانصهار) للبوليمرات المحضرة تحت الدراسة ، وقد دلت قيم r_1 و r_2 المتحصل عليها من النتائج لتلك البوليمرات أنها تزداد حسب الترتيب التالي :

AN>MMA>ST >EA>VA

وقد وجد من تلك النتائج أن جذر الأحادي 3-BTS في نهاية السلاسل النامية يفضل إضـافة أحاديات الفينيل M_2 بسبب تأثير الإعاقة الفـراغية والقطـبية الناتجة من المجـمـوعة Tri-n-Butyltin المرتبطة بحلقة البنزين.

ومن العوامل أيضاً ثبات الرنين للمونومر M_2 والذي وجد أنه يزداد حسب الترتيب التالي :

VA < MMA < ST <EA< AN

علماً بأن جذور M_2 تفضل الإضافة إلى نفسها بسبب الإعاقة الفراغية الناتجة من مجموعة القصدير العضوية المرتبطة بالاستايرين .

كما أن قيم e تصف قطبية المركب 3-BTS بأنه أكثر سالبيه من الستايرين مما يجعل البـوليمر المشترك مع M_2 تبادلي أكثر بسبب فعل المجموعة الساحبة للإلكترونات في الأحادي M_2 وتأثير مجموعة القصدير العضوية .

أما قيم Q فإنها تصف ظاهرة الرنين بأنه أقل في الستايرين ، ويتبع ذلك أن مساهمة الرنين (تأثير) الرنين في الأحادي M_1 تتناقص بسبب تأثير الإعاقة ، وقد وجـد أن درجـة الانتقـال الزجاجي في البوليمرات المشتركة للأحادي (3-BTS) مع كل من الميثيل ميثا أكريلات والإيثيل أكريلات بسبب ظاهرة تكوين الروابـط بين نفس الجزيء وجـزيئات أخـرى Inter-Intra-Molecular Coordination .

كما قام شـعبان وزمـلاؤه [36,37] بتحضـيرالأحادي p-Acryloyloxy tri-n-Butyltin Benzoate بإدخـال مجموعة القصدير العضوية أولا إلى حامض البنزويك ثـم باسـتخدام حامض الأكريلك وعامل نزع الماء تم الحصول على مجموعة فاينيلية صالحة لعمليات البلمـرة المشتركة مع أحاديات الفاينيل ، وقاموا بحساب نسب فعالية الأحـاديات في أنظمة البلمـرة

المشتركة للأحادي p-AOTBTB وتمت دراسة خصائص البوليمرات المشتركة المحضرة.

جدول (١-١٣-٣-٢) : دراسات سابقة حديثة على نسب الفعالية .

Ref No.	البـاحثون Researchers	العـام Year	طريقة القياس Determination method	نظـام البلمرة المشتركة Copolymerization system	م
38	Mohan et al.	1990	FR , KT	Acrylate copolymers	١
39	Subrahmanyam et al.	1992	FR , KT , ex-KT, ML	Behenyl acrylate with vinyl acetate	٢
40	Narasimhaswam -y et al.	1992	KT	2,4,6-Tribromophenyl acrylate with glycidyl methacrylate	٣
41	Zaldivar et al.	1993	FR , KT , NLS	Furfuryl acrylate with 2-hydroxy ethyl methacrylate	٤
42	Yilmaz and Kucukyavuz	1993	FR , KT , ex-KT ML	Styrene with 4-vinylpyridine	٥
43	Hill et al	1993	NLS	Styrene with methacrylonitrile	٦
44	El-Hamouly et al	1993	KT	Chloroprene with maliec anhydride in 1.4	٧
45	Chen et al	1994	FR , KT , NLO , BF	Styrene with cumarine , radical copolymerization in benzene	٨
46	Noel et al.	1994	NLO	Methyl acrylate with vinyl acetate , vinyl 2,2-dimethyl-propanoate and vinyl 2-ethylhexanoate	٩
47	Brar and Charan	1995	KT ,EVM	Vinyl acetate with ethyl methacrylate and butyl acrylate	١٠
48	Lin et al .	1996	KT , MH , ex -KT	Allyl methacrylate with methyl methacrylate and N-vinyl-2-Pyrrolidone	١١
49	Brar and Charan	1996	KT ,EVM	Vinyl acetate with ethyl methacrylate	١٢

جدول (١-١٣-٣-٢) : دراسات سابقة حديثة على نسب الفعالية .

م	نظـام البلمرة المشتركة Copolymerization system	طريقة القياس Determination method	العـام Year	البـاحثون Researchers	Ref No.
١٣	Free radical copolymerization of N-(4-hydroxy phenyl) maliemide with vinyl monomers	KT , ex-KT, F-B(non linear)	1999	Nair et al	50
١٤	2-hydroxyethyl methacrylate with t-butyl Acrylate copolymers	NLS	2000	G. Martinez et al	51
١٥	N-vinyl imidazole with ethyl methacrylate	FR , KT	2001	N.Pekel et al	52

الفصل الثاني

التجــارب العمـلية

٢-١ المواد الكيميائية والأجهزة المستخدمة في بحث الرسالة

Chemicals and Instruments Which Were Used In The Research

٢-١-١المواد الكيميائية Chemicals

لقد استخدمنا مواد كيميائية مختلفة في بحث الرسالة وتمت تنقيتها [53] ، وهي كما هو مبين بالجدول (١-٢-١) التالي :

م	اســم المــادة	الشركة المصنعة	الدولة
١	Dibutyltin oxide	Aldrich-Sigma	Germany
٢	Bis-(tri-n-butyltin) oxide	Fluka	Switzerland
٣	Maleic anhydride 99%	BDH	England
٤	Citraconic anhydride	Fluka	Switzerland
٥	Itaconic acid 99%	Aldrich-Sigma	Germany
٦	Monoethyl fumarate	Fluka	Switzerland
٧	Styrene	Fluka	Switzerland
٨	Methyl methacrylate	BDH	England
٩	Butyl acrylate	Riedel-Dehaen	Germany
١٠	1-Vinyl imidazole	Fluka	Switzerland
١١	Benzoyl peroxide	BDH	England
١٢	Benzene	BDH	England
١٣	Petrolium ether(40-60 C^o)	BDH	England
١٤	Petrolium ether(60-80 C^o)	BDH	England

الدولة	الشركة المصنعة	اسـ ـم المـ ـادة	م
England	BDH	Diethyl ether	١٥
England	BDH	N,N-Dimethyl formamide Analar	١٦
England	BDH	Chlorofom	١٧
England	BDH	Ethyl Acetate	١٨
England	BDH	Cyclohexane	١٩
Germany	Riedel-Dehaen	2,2'Azobisisobutyronitrile	٢٠

٢-١-٢ الأجهزة المستخدمة في بحث الرسالة Instruments

١-جهاز طيف الطنين النووي المغناطيسي JEOL (400MHz) المتوفر لدى مركز البحـ ـ ـ ـوث .

٢-جهاز التحليل العنصري Perkin Elmer Series II CHN/O Analyzer 2400 المتوفر لدى مركز البحـ ـوث .

٣-جهازطيف الأشعة تحت الحمراء Inrared Spectrophotometer من طـ ـراز Perkin Elemer 883 المتوفر لدى قسم الكيمياء.

٤- حمام مائي ثابت درجة الحرارة Thermostated Water Bath من نوع JFL .

٥- ميزان حساس تحليلي Analytical Balance 0.1 mg من نوع Chyo .

التجـارب العـملية Experiments

٢-٢ تحضير أحاديات القصدير Synthesis of Organotin Monomers

لقد تم تحضير عدد من أحاديات القصدير العضوية وفق طرق تجريبية معينة وفيمـا يلـي توضيح عن الطرق والتجارب التي حضرت بها الأحاديات المـراد دراسـة البلمرة المشـتركة لها وحساب نسب فعاليتها مع بعض أحاديات الفينيل .

٢-٢-١ تحضير الأحادي Dibutyltin Maleate ، (DBTM)

في دورق سعـة 500ml يؤخـذ مـن المـركب Dibutyltin Oxide ، (DBTO) (12.44 g , 0.05 mol) فـي 170 ml من البنـزين كمـذيب ويضـاف إليـه (4.90 g , 0.05 mol) مـن مركـب Maleic Anhydride ، ويضـاف منظـم غليـان (Antibumbing Granules) ويعمل ارتداد (Reflux) لمدة تسع ساعات ، ثم يرشح الخليط وبعـد ذلك يتم التخلص من المذيب باستخدام التبخير تحت ضغط منخفض فيتم الحصول علـى مـادة زيتية حيث يتم تذويبها بالتسخين الخفيف مع التحريك في 100 ml من مـركب Diethyl Ether ، ثم يتم الترشيح بعد تمام الذوبان ، ثم يتم تركيز المحلول بتبخير المذيب إلى الثلث بعد ذلك تتم عملية تبريد المحلول لدرجة حرارة الغرفة ثم يتم التبريد عند درجـة حـرارة $(-10\ ^{o}C)$ فـي الفريزر لمـدة 72 ساعة فنحصل على المركب الصلب بلون أبيض ويتم التخلص من المحـلول المتبقي أولاً ثم يتم الترشيح في مكان بارد دون درجة غليان المادة المرسبة حيث يتم الحصـول

على 10.2 g على هيئة مسحوق أبيض اللون الذي نقي بإعادة البلورة [54] في Diethyl Ether ودرجة انصهـار المـركب النقي 127-129 ^{o}C والنسبة المئوية للناتج قـدرها 58.81% .

وتم التأكـد من نقـاوة المـركب باستخـدام كـروماتوجرافيا الـطـبقة الرقـيقـة Thin Layer Chromatography (TLC) بواسـطـة خـلـيط مـن المـذيبين Cyclohexane وEthyl Acetate بنسبة 1 : 2 والجدول التالي يوضح نسب العناصر المحسوبة نظرياً والمقاسـة للأحادي المحضـر بجهـاز التحـليل العنصري وطـريقة Gilman & Rosenberg لتقدير القصـدير [55] للأحـادي DBTM :

	C %	H %	Sn %
نظـريـاً	41.54	5.81	34.21
تجـريبياً	41.85	6.01	33.11

٢-٢-٢ تحضير الأحادي Dibutyltin Citraconate ، (DBTC)

في دورق سعـة 500 ml يؤخـذ مـن المـركب Dibutyltin Oxide ، (DBTO) (12.44 g , 0.05 mol) فـي 170 ml مـن البنـزين كمـذيب ويضـاف إليـه (5.6g , 0.05 mol) مـن مركـب Citraconic Anhydride ويضـاف منـظـم غليـان (Antibumbing Granules) ويعمل ارتداد (Reflux) لمدة عشر ساعات ، ثم يرشح الخليط وبعد ذلك يتم التخلص من المذيب باستخدام التبخير تحت ضغط منخفض فيتم الحصول علـى مـادة زيتية يتم ترسيبها بواسطة إضافة 90 ml من مركـب Diethyl Ether وذلـك بالتـذويب فيـه بالتسخين الخفيف ثم يرشح المحلول ثم يرفع تركيز المحلول بتخير المذيب إلـى ثلـث الحجـم ويبرد المحلول لدرجة حـرارة الغـرفة ثم عـند درجـة حـرارة (-10 ^{o}C) فـي

الفريزر لمدة 48 ساعة حيث يترسب المركب ويتم الترشيح في مكان بارد دون درجـة غليـان المادة المرسبة حيث يتم الحصول على 9.1g و ينقـي بإعادة البلورة فـي n-Hexane ويكـون المركب الناتج على هيئة مسحوق أبيض اللـون يتم تجفيفه تحت ضغط منخفض عند درجـة حرارة 40 °C ودرجة انصهاره 107-110 °C ونسبة الناتج قدرها 50.44 % .

وتم التأكـد من نقاوة المركب باستخـدام كروماتوجـرافيا الطـبـقة الرقـيقة Thin Layer Chromatography (TLC) بواسـطة خـليط مـن المـذيبين Cyclohexane وEthyl Acetate بنسبة 1 : 2 ، والجدول التالي يوضح نسب العناصر المحسوبة نظرياً والمقاسة للأحادي DBTC :

	C %	H %	Sn %
نظـريأ	43.25	6.14	32.88
تجـريبيأ	42.85	6.56	33.11

٢-٢-٣ تحضير الأحادي Di(Tri-n-Butyltin) Itaconate ،(DTBTI)

حضر هذا الأحادي بطريقة Cummins & Dunn [56] حيـث يؤخـذ مـن مـركب Itaconic Acid (6.5 g , 0.05 mol) في دورق دائري سعة 500 ml ، ويضاف إليهـا تـدريجياً على هـيئة قطـرات مـن خـلال قـمع تنقـيط (29.8 g , 0.05 mol) مـن مـركب Bis-(Tri–n-Butyltin)Oxide وذلك في درجة حرارة الغرفة لمدة ساعتين وبعد ذلـك يوضع محرك مغناطيسي ويتم التحريك لمدة ٨ ساعات،ثـم يتم تسخين خليط التفاعل عند درجة حرارة 110°C لمدة ساعة ونصف أوحتى خروج كل كمية الماء الناتجة من التفاعـل ثـم ينقـل

الخليط إلى كأس سعة 200 ml ويوضع في فرن التجفيف عند درجة حرارة 45^oC تحت ضـغط منخـفض لمدة ساعـتـين ثم يبرد الخليط حتى درجة حرارة الغرفة ، ويلاحظ تصلب خليط التفاعل ثم ينقى المركب الصلب بإعادة البلورة باستخدام الإيثر البترولي (Petrolium Ether 40- 60^o C) ، ويتم وضع المحلول في الفريزر لمدة ثلاثة أيام فنحصل على المركب النقي الذي درجة انصـهاره مـن $54-56^o$ C ، وتم التأكد من نقاوته باسـتخدام كـروماتوجرافيا الطبقة الرقـيقة باستخـدام خـليط من مذيبي Cyclohexane وEthyl Acetate بنسبة1:1 .

وتم الحصول على 28 g أي بنسبة مئوية قدرها 79 % ، والجدول التالي يوضح نتـائج التحليل العنصري للأحادي DTBTI :

	C %	H %	Sn %
نظـريـاً	49.19	8.26	33.52
تجـريبياً	48.39	8.41	33.49

٢-٢-٤ تحضير الأحـادي Mono Ethyl Tri-n-Butyltin Fumarate (METBTF)

يؤخـذ مـن مـركـب Mono Ethyl Fumaric Acid Ester (7.2 g , 0.025 mol) في دروق دائري سعة 500 ml ، ويضاف إليهـا تدريجـياً على هـيئة قطـرات مـن خـلال قـمـع تنـقـيط (14.9 g , 0.05 mol) مـن مركب Bis –(Tri–n-Butyltin) Oxide و ذلك في درجة حرارة الغرفة ، وتتم الإضافة ببطء حتى انتهاءه ثم يتم وضع محرك مغناطيسـي لتحريك وسط التفاعل ويستمر التحريك مدة سبع ساعات ثم يوضع الخليط في حمام زيت درجة حرارته 110^o C لمدة سـاعة أو حتى خروج كل كمية الماء الناتجة من التفاعل ثـم ينقـل

خليط التفاعل إلى كأس سعة 200 ml ، ويتم تجفيفه عند درجة حرارة 50 ^{o}C تحت ضغط منخفض لمدة ساعتين .

ويبرد خليط التفاعل لدرجة حرارة الغرفة فيلاحظ تصلب الخليط ثم ينقى المركب الصلب بإعادة البلورة باستخدام الإيثر البترولي(Petrolium Ether 40-60 C^{o}) ، ويتم وضع المحلول في الفريزر لمدة ستة أيام فنحصل على المركب النقي بلون أبيض الذي درجة انصهاره من 42 - 44 ^{o}C ، وتم التأكد من نقاوته باستخدام كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة باستخدام خليط من مذيبي Cyclohexane وEthyl Acetate بنسبة 1:1 ، وتم الحصول على 11.5 g أي بنسبة مئوية قدرها 53.12 %.

والجدول التالي يبين نتائج التحليل العنصري للأحادي METBTF :

	C %	H %	Sn %
نظرياً	49.99	7.91	27.40
تجريبياً	50.23	8.23	27.30

٢-٢-٥ تحضير الأحادي Di -(Tri-n-Butyltin) Citraconate ، (DTBTC)

تم تحضير هذا الأحادي باستخدام طريقة Al-Diab et al [57] وذلك في دورق سعته 500 ml حيث نأخذ (2.80 g , 0.025 mol) من مركب Citraconic Anhydride و(14.90 g , 0.025 mol) من مركب Bis – (Tri-n-Butyltin) Oxide في 150 ml من البنزين ، ويعمل لخليط التفاعل ارتداد (Reflux) لمدة أربع ساعات ثم تتم إزالة المذيب بالتبخير تحت ضغط منخفض باستخدام المبخر الدوار فنحصل على سائل لزج لونه

مائل للصفرة ، وتم التأكد من نقاوته باسـتخدام كروموتوجرافيـا الطبقـة الرقيقـة باسـتخدام الكلوروفورم كمذيب ، ووزن الناتج من هذا الإحادي يساوي 17 g ونسـبة النـاتج 95.38 % ، والجدول التالي يبين نتائج التحليل العنصـري :

	C %	H %	Sn %
نظـــــــــــريأ	49.18	8.25	33.52
تجـــــــــــريبياً	49.73	8.95	33.10

٢ -٣ الطـريقة العـامة لدراسـات البلمـرة المشتركة

General Procedure for Copolymerization Studies

تمّ خلال الدراسة لنظم البلمرة المشتركة استخدام عدد مولات كلي ثابت مـن الأحـاديين المراد دراسة البلمرة المشتركة لهما ، ويتم تغيير نسب الأحاديين من عدد المولات الكلـي فـي عدة تجارب وذلك في أنابيب زجاجية سعة ml 50 تكون قابلة للتفريغ من خلال غطـاء قابـل للغلق بصمام حـيث يوضـع في كل أنبوبة mol 1% من عدد المولات الكلي من باديء البلمرة (BPO) ، بتركـيز ثابت ويستخدم حجم ثابت من المذيب على أن يكون التركيز الكلي للأحاديين ثابت في كل التجارب ، وبعد وضع الباديء في الأنبوبة يذاب في ml 2 من المذيب مع وضـع الأنبوبة في حمام ثلجي ، ثم توضع الأوزان المحددة من الأحاديين في كل تجربة ويضاف الحجم المتبقي من المذيب ويوضع محرك مغناطيسي ويتم تغطية الأنبوبة بالغطاء ثم تتم عملية الغرغرة بالنيتروجين من خلال صمام الغطاء مع التحريك لمدة عشر دقائق ثم يغلق الصمام وتتم بعد ذلك عملية التفريغ بواسطة مضخة تفريغ Vacuum Pump ، إذ يصل الضغط داخل الأنبوبـة إلـى حوالي mmHg 30 مع مراعاة إغلاق الصمام بسرعة حتى لا تخرج المواد خارج الأنبوبة بفعل التفريغ ويتم بعد ذلك وضع العينة المدروسة مباشرة في حمام مـائي ثابـت درجـة الحـرارة Thermostated Water Bath تم ضــبط الحرارة فيه عند 70 ^{o}C ويتم إيقاف البلمـرة عنـد تحـول كلي (Overall Conversion) ، قدره wt/wt 15%≥ [58] من مجموع وزني الأحاديين الداخلين في البلمرة وذلك بتجارب متعددة بتغيير زمن البلمرة عن طريق ما يعرف بتجـارب المحاولة والخطأ (Trial and Error) [59] ، ويتم ترسيب الناتج في كمــية كبيرة من مادة مـرسبة مناسبة (ميثانول أو أسـيتون أو إيثـر بترولي (Petrolium Ether 60-80 ^{o}C) ... أو

غيرها حسب طبيعة كل بوليمر) حسب التجربة المجراة ، حجم المادة المرسبة يعادل عشـرين ضعف لحجم المذيب المستخدم وينقى البوليمر إما بالغسل بالمادة المرسبة عدة مرات أوبإعـادة التذويب في مذيب مناسب (البنزين أو الكلوروفورم أو الأسيتون وغيرها حسب طبيعة كل بوليمر) ثم الترسيب ، ثم تجفف عينات البوليمر المحضرة لكل التجـارب عـند 40-60 °C تحت ضـغط منخفض ، ثم يتـ ـ ـ ـ ـم تحـ ـديد نسـبة القصـ ـدير [55] في كل عينة .

٢-٤ طريقة دراسة التحول الكلي بالوزن في البلمرة المشتركة

Study of Overall Conversion in Copolymerization

لقد تمت دراسة التحول الكلي بالوزن[31,58,60] في البلمرة المشتركة للأحادي DBTM و الأحادي DBTC مع كل من الأحاديات MMA وST و BA ، في عدة تجارب لكـل نظـام وذلك بأخذ عدد مولات كلي ثابت من كلا الأحاديين الداخلين في البلمـرة يسـاوي (0.02 mol) وفي كل تجربة يتم أخذ 20% mol من الأحادي الحاوي لمجـموعة القصـ ـ ـدير العضـوية (DBTM ,DBTC) مع 80%mol من أحد أحاديات الفاينيل (MMA , ST , BA) فـي البنـزين كمذيب بتركيز كلي للأحاديين قدره 2 mol/l ويتم بعد ذلك إجراء عدة تجارب لكل نظـام مـن أنظمة البلمرة المشتركة وفق أزمنة مختلفة تزداد تصـاعدياً (30 min , 1h , 2h , 4h, 6h , 8h) حيث يتم معالجة العينات وفق ما هو موضح بالجزء (٢-٣) الخاص بالطريقة العامة للبلمـرة المشتركة من حيث الترسيب ، ثم التجفيف ، ثم حساب وزن البوليمر الناتج ومنه يـتم حسـاب التحول الكلي بالوزن ومن قسمة وزن البوليمر على مجموع وزني الأحاديين الداخلين في البلمرة ثم ضرب القيمـ ـة الناتجة في مائة فنحصل على ما يعـرف بالتحـ ـ ـ ـول الكلـي بـالوزن

ثم تتـم دراسـة محتـوى البوليمـر مـن الأحـاديين (Wt/Wt%) ، Overall Conversion Copolymer Composition .

٢-٥ تجارب دراسة نسب الفعالية في البلمرة المشتركة للأحاديات

Experiments of Monomer Reactivity Ratios Studies

٢-٥-١ نظام البلمرة DBTC/ ST

حضرت عينات البوليمر المشترك للنظام DBTC/ST باستخدام البنزين كمـذيب بحـجم قدره 10 ml لكـل عـينة وتركيز كلي للأحـاديين قـدره 2 mol/l ، وتركـيز للبـادىء (BPO) قدره 2×10^{-2} mol/l ، وتم ترسيب البوليمر في هيئة مسحوق أبيض في 200 ml مـن الميثانول ، وتم تنقيته بالغسل عدة مرات بالميثانول ، وتم حساب الزمن عن طريـق المحاولـة والخطـأ (Trial and Error) [59] للحصـول علـى تحـول كلـي أقـل مـن أو يسـاوي ١٠%وزن/وزن (Overall Conversion ≤ 10% Wt/Wt) .

جدول(٢-٥-١-١): تجارب نظام البلمرة DBTC/ST

Exp No.	mol% of DBTC	Weight of DBTC (g)	mol% of ST	Weight of ST (g)	Time (min)
1	20	1.44	80	1.67	207
2	40	2.89	60	1.25	240
3	50	3.61	50	1.04	270
4	60	4.33	40	0.83	330
5	70	5.05	30	0.62	379

ثم جففت عينات البوليمر تحت ضغط منخض وعند درجـة حـرارة $45^{o}C$ لمـدة يومين وتم تحديد نسبة القصــدير في كل تجــــربة ، وكانت النســب كمـا هـو موضـح بالجدول(٢-٥-١-٢) التالي :

Exp No.	1	2	3	4	5
Sn %	2.0125	5.0333	7.6578	10.6780	15.3870

٢-٥-٢ نظام البلمرة DBTC/ BA

تم تحضير عينات البوليمر المشترك للنظام DBTC/BA باستخدام البنزين كمذيب بحـجم قدره 10 ml لكـل عـينة وتركيز كلي للأحــاديين قدره 2 mol/l ، وتركـيز لبادىء البلمرة (BPO) قدره 2×10^{-2} mol/l ، وتم ترسيب البوليمر على هيئة مطــاطية فـي 200 ml مـن الميثانول ، وتمت تنقيته بإعادة التذويب في الأسيتون والترسيب في الميثانول وتم حساب الزمن عن طريق المحاولة والخطأ للحصــول على تحــول أقل من أويساوي ١٣% وزن/وزن .

جدول(٢-٥-٢-١):تجارب نظام البلمرة DBTC/BA

Exp No.	mol% of DBTC	Weight of DBTC (g)	mol% of BA	Weight of BA (g)	Time (min)
1	20	1.44	80	2.06	30
2	40	2.89	60	1.54	40
3	50	3.61	50	1.28	86
4	60	4.33	40	1.03	101
5	70	5.05	30	0.77	160

ثم جففت عينات البوليمر تحت ضغط منخض ، وعند درجة حرارة $50^{o}C$ لمدة يومين

وتم تحديد نسبة القصدير في كل تجـربة وكـانت النتـ ـ ـ ـائج كما هو موضـح بالجـ ـ دول

(٢-٥-٢-٢) التالي :

Exp.No.	1	2	3	4	5
Sn %	0.7241	2.0603	2.9258	4.5033	7.9937

٢-٥-٣ نظام البلمرة DBTM/ ST

حضرت عينات البوليمر المشترك للنظام DBTM/ST باستخدام البنزين كمـذيب بحـ ـجم قدره 10 ml لكـل عـينة وتركيز كلي للأحـ ـاديين قدره 2 mol/l ، وتركـيز للباديء (BPO) 2×10^{-2} mol/l ، وتم ترسيب البوليمر على هيئة مسحوق أبيض في 200 ml من الميثـانول ، وتم تنقيته بالغسل عدة مرات بالميثانول ، وتم حساب الزمن عن طريـق المحاولـة والخطـ ـأ (Trial and Error) للحصول على تحول أقل من أو يساوي ١٠ % وزن/وزن.

جدول(٢-٥-٣-١): تجارب نظام البلمرة DBTM/ST

Exp No.	mol% of DBTM	Weight of DBTM (g)	mol% of ST	Weight of ST (g)	Time (min)
1	20	1.39	80	1.67	180
2	40	2.78	60	1.25	300
3	50	3.47	50	1.04	540
4	60	4.16	40	0.83	347
5	70	5.55	30	0.62	360

ثم جففت عينات البوليمر تحت ضغط منخض وعند درجة حرارة $40^{o}C$ لمـدة يـومين ، وتم تحديد نسب القصـ-ـدير في كل تجـ-ـربة وكانت النتائج كمـ-ـا هو مـ-ـبين بالجـ-ـدول (٢-٥-٣-٢) التالي :

Exp. No.	1	2	3	4	5
Sn %	2.665	6.0224	8.9966	11.466	14.997

٢-٥-٤ نظام البلمرة DBTM/ BA

تم تحضير عينات البوليمر المشترك للنظام DBTM/BA باستخدام البنزين كمذيب بحـجم قدره 10 ml لكـل عـينة وتركيز كلي للأحـ-ـاديين قدره 2 mol/l ، وتركـيز للباديء (BPO) 2×10^{-2} mol/l وتم ترسيبها في الميثانول وكان على هيئة مطاطية وتم تنقيته بالتـذويب فـي الكلوروفورم ثم الترسيب بالميثانول وتم حساب الزمن عن طريق المحاولة والخطـأ للحصـول على تحول ≤10% Wt/Wt .

جدول(٢-٥-٤-١):تجارب نظام البلمرة DBTM/BA

Exp No.	mol% of DBTM	Weight of DBTM (g)	mol% of BA	Weight of BA (g)	Time (min)
1	20	1.39	80	2.05	10
2	40	2.78	60	1.54	20
3	50	3.47	50	1.28	40
4	60	4.16	40	1.03	60
5	70	5.55	30	0.51	80

ثم جففت عينات البوليمر تحت ضغط منخض وعند درجة حرارة 50^oC لمدة يومين و تـم تحديد نسب القصدير لكل العينات ، وكانت النسب كما هو مبين بالجدول (٢-٥-٤-٢) التالي :

Exp.No.	1	2	3	4	5
Sn %	0.7291	2.3344	2.8774	4.1775	7.1436

٢-٥-٥ نظام البلمرة DTBTI/MMA

تمت دراسة البلمرة المشتركة للأحادي DTBTI مع الأحادي MMA في البنزين كمـذيب وبتركيز كلي للأحاديين قدره 1.25 mol/l باستخدام الباديء(BPO) بتركيـز 1.25×10^{-2} وتـم ترسيب البوليمر الناتج في الإيثر البترولي Petrolium Ether 60-80 ^oC على هيئـة مسـحوق أبيض وتم إيقاف البلمرة في جميع العينات عند تحـول كلي بالـوزن Overall Conversion ، ≤10% Wt/Wt ، ثم تم تجفيف عينات البوليمر تحت ضغط منخفض عند درجة حرارة 50 ^oC لمدة يوم كامل ، والجدول التالي يوضح التجارب التي أجريت :

جدول(٢-٥-٥-١): تجارب نظام البلمرة DTBTI/MMA

Exp no.	mol% of DTBTI	Weight of DTBTI (g)	mol% of MMA	Weight of MMA (g)	Time (min)
1	10	1.42	90	1.8	60
2	15	2.14	85	1. 7	85
3	20	2.83	80	1.6	108
4	25	3.54	75	1.5	128

وتم تحديد نسبة القصدير وكانت نتائج التحليل كما هوموضح بالجدول (٢-٥-٥-١) التالي:

Exp No.	1	2	3	4
Sn %	5.1799	7.171	9.1583	10.661

٢-٥-٦ نظام البلمرة DTBTI/ ST

تمت دراسة البلمرة المشتركة للأحادي DTBTI مع الأحادي ST فـي البنـزين كمـذيب وبتركيز كلي للأحاديين قدره 2.5 mol/l باستخدام البـادىء (BPO) بتركيـز 2.5×10^{-2} ، وتـم ترسيب البوليمر الناتج في الميثانول على هيئة مسحوق أبيض ، وتمت تنقيته بالغسل عدة مرات بالميثانول وتم إيقاف البلمرة في جميع التجارب عند تحـول كلي بالـوزن Wt/Wt ≤10% ، ثم تم تجفيف عينات البوليمر تحت ضغط منخفض عند درجـة حـرارة 45 ^{o}C لمـدة ٤٨ سـاعة ، والجدول التالي يوضح التجارب التي أجريت :

جدول(٢-٥-٦-١): تجارب نظام البلمرة DTBTI/ST

Exp No.	mol% of DTBTI	Weight of DTBTI (g)	mol% of ST	Weight of ST (g)	Time (min)
1	10	1.42	90	1.87	180
2	20	2.83	80	1.67	270
3	30	4.25	70	1.46	360
4	40	5.67	60	1.25	420
5	50	7.08	50	1.04	540

وتم حساب نسبة القصدير ، وكانت النتائج كما هو موضح بالجدول (٢-٥-٦-٢) التالي:

Exp No.	1	2	3	4	5
Sn %	10.7284	15.5377	18.2808	20.0289	21.5445

٢-٥-٧ نظام البلمرة METBTF/MMA

تمت دراسة البوليمر المشترك للأحادي METBTF مع الأحادي MMA في المذيب DMF وبتركيز كلي للأحاديين قدره 2 mol/l باستخدام الباديء(BPO) بتركيز 2×10^{-2} ، وتم ترسـيب جميع عينات التجارب للبوليمر الناتج في 200 ml من الميثانول على هيئة مسحوق أبـيض ، وتم إيقـــاف البلمرة في جـمـيع العـينات عند تحـول كـلي بالـوزن ≤ 10 Wt/Wt % ، ثم جففت عينات البوليمر تحت ضغط منخفض عند درجة حرارة 50 °C لمـدة 48 ساعة ، والجـدول التالي يوضح التجارب التي أجريت :

جدول(٢-٥-٧-١) : نظام البلمرة METBTF/MMA

Exp No.	mol% of METBTF	Weight of METBTF (g)	mol% of MMA	Weight of MMA (g)	Time (min)
1	10	0.866	90	1.8	25
2	20	1.732	80	1. 6	30
3	30	2.598	70	1.4	40
4	40	3.464	60	1.2	55
5	50	4.33	50	1.0	65

وتم حساب نسبة القصدير وكانت النتائج كما هو موضح بالجدول (٢-٥-٧-٢)التالي:

Exp No.	1	2	3	4	5
Sn %	0.6529	1.1700	1.5078	2.1227	2.2389

٢-٥-٨ نظام البلمرة METBTF / ST

تمت دراسة البلمرة المشتركة للأحادي METBTF مع الأحادي ST في DMF كمذيب وبتركيز كلي للأحاديين قدره 2.0 mol/l باستخدام الباديء(BPO) بتركيز 2×10^{-2} وتم ترسيب البوليمر الناتج في الميثانول على هيئة مسحوق أبيض وتمت تنقيته بالغسل عدة مرات بالميثانول وتم إيقاف البلمرة في جميع التجارب عند تحول كلي بالوزن Overall Conversion قدره $\leq$10 Wt/Wt % ثم تم تجفيف عينات البوليمر تحت ضغط منخفض عند درجة حرارة 45 C^o لمدة ٤٨ ساعة ، والجدول التالي يوضح التجارب التي أجريت :

جدول(٢-٥-٨-١) : نظام البلمرة METBTF/ST

Exp No.	mol% of METBTF	Weight of METBTF (g)	mol% of ST	Weight of ST (g)	Time (min)
1	10	0.866	90	1.87	180
2	20	1.732	80	1.67	220
3	30	2.598	70	1.46	260
4	40	3.464	60	1.25	300
5	50	4.33	50	1.04	340

وتم حساب نسبة القصدير ، والنتائج موضحة بالجدول (٢-٥-٨-٢)التالي:

Exp No.	1	2	3	4	5
Sn %	5.4975	8.0512	11.3401	11.6622	10.9171

٢-٥-٩نظام البلمرة DTBTC / VI

لقد تمت دراسة البلمـرة المشـتركة للأحـادي DTBTC مع الأحادي VI في مـذيب Dimethyl Formamide (DMF) بتركيز كلي للأحـاديين قدره 6.67 mol/l باستخدام بادىء البلمرة Azo-Bisisobutyronitrile(AIBN) بنسبة مولية قدرها 0.6 mol % من مجموع مـولات الأحاديين وتم ترسيب البوليمر في الأسيتون وتم تجفيفه عند 60 ^{o}C تحت ضغط منخفض وتمت ملاحظة إيقاف البلمرة عند تحول ≤15% Wt/Wt .

والجدول التالي يوضح التجارب العملية التي أجريت :

جدول(٢-٥-٩-١) : نظام البلمرة DTBTC/VI

Exp No.	mol% of DTBTC	Weight of DTBTC (g)	mol% of VI	Weight of VI (g)	Time (min)
1	10	0.708	90	0.85	60
2	20	1.42	80	0.75	122
3	30	2.124	70	0.65	156
4	40	2.83	60	0.56	229
5	50	3.54	50	0.47	270

وتم حساب نسبة النيتروجين باستخدام جهاز التحليل العنصري والنتـائج مبينـة بالجـدول (٢-٥-٩-٢) التالي :

Exp No.	1	2	3	4	5
N %	21.60	16.34	13.29	9.75	8.18

الفصل الثالث

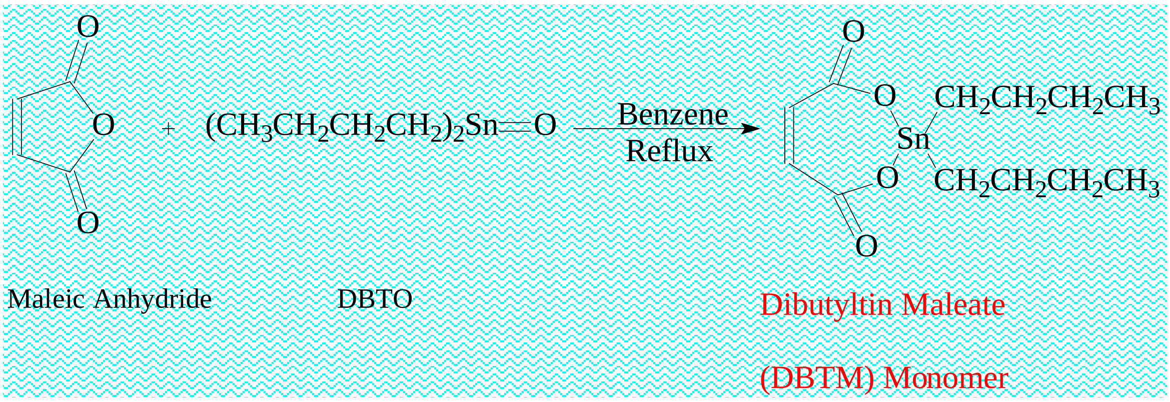
النتــائج و المنـاقشـة

٣-١ أحاديات القصدير العضوية Organotin Monomers

لقد تم في هذا البحث تحضير عدد من الأحاديات وتم التأكد من تكونها بـالطرق الطيفيـة (طيف الأشعة تحت الحمراء(Infrared Spectroscopy وطيف الطنين النـووي المغناطيسـي Nuclear Magnetic Resonance للبروتون [1]H-NMR والكربون [13]C-NMR) وكذلك تم التأكـد من نقـاوتها بواسـطة كروماتوجرافيا الطـبقة الرقيقة Thin Layer Chromatography وبالتحليل العنصري Elemental Analysis وفيما يلي توضيح عن طرق تحضير هذه المركبات .

٣-١-١ الأحـادي Dibutyltin Maleate

لقد تم تحضير هذا الأحادي وذلك بتفاعل Maleic Anhydride مع مركب أكسـيد ثنـائي بيوتيل القصدير Dibutyltin Oxide ذو الرمز (DBTO) بنسبة 1:1 حسـب المعادلة التالية :



مخطط (٣-١-١)

وقد تم التأكد من تكون هذا الأحادي عن طريق الأشعة تحت الحمراء (IR) ، وطيف الطنين النووي المغناطيسي (NMR) للبروتون والكربون –١٣ ، وكذلك عن طريق التحليل العنصـري وتحديد نسبة القصدير على هيئة أكسيد القصدير (SnO_2) (Tinoxide) ص(٤١) .

يتبين من طيف الأشعة تحت الحمـراء[61] ص (١١٢) وجـود حزمـة طيفيـة عند $1615\ cm^{-1}$ تمثل حزمة شد للرابطة (C=O) ، كمـا تـوجـد حزمة شـد عـند $1582\ cm^{-1}$ تمـثل الرابـطـة (C=C) وظهور حزمتي الشد للرابطتين السـابقتين عنـد

عدد موجي منخفض هو بسبب وجـود مجموعة القصدير العضوية [56] ، كمـا توجـد حـزم شـد عـند 2958 , 2926 , 2868 وكذلك عند 2854 cm^{-1} تمـثل حـزم شـد الروابط (C-H) (C-H Stretching) لمجموعتي البيوتيل ($(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2Sn =$) ومجموعة الميثيل ($-CH_3$) و المجموعة الفاينيلية (-CH=CH-) .

طيف البروتون:

يلاحظ في طيف البروتون ص (١١٣) الموضحة فيه رموز المجموعات علـى التركيـب البنائي والشكل الطيفي للأحادي Dibutyltin Maleate ما يلي :

يلاحظ ظهور خطوط طيف متعددة في المدى 1.75 - $\delta = 0.84$ تمثل بروتونات مجموعتي البيوتيل المتصلة بذرة القصدير حيث يوجد خط طيف ثـلاثي (Triplet) عند $\delta = 0.86$ يمثـل بروتونات مجموعتي ($-CH_3$) المتماثلتين والمشار إليها بالرمز (a) , وخط طيف سداسي الانشطار عند $\delta=1.34$ يمثل بروتونات مجموعتي ($-CH_2-$) المتماثلتين والتي رمزها (b) ، وخـط طيـف خماسي الانشطار عند $\delta=1.65$ ، والـذي يمثل مجموعتي ($-CH_2-$) المتماثلتين والمشـار إليهـا بالرمز (c) ، وخط طيف عند $\delta=1.74$ يمـثل مجمـوعتي ($-CH_2-$) المتمـاثلتين والمشار إليها بالرمز (d) .

كما يبين الطيف كذلك خـط طيف مفرد (Singlet) عند $\delta=6.22$ والذي يمثل البروتـونين الفاينيليين (Vinylic Protons) ومشار لهما بـالرمز (e) ، ويـدل تكامـل خطـوط الطيـف (Integration) على أن نسبة البروتونين الفاينيليين إلـى بروتونـات مجمـوعتي ($-CH_3$) فـي مجموعتي البيوتيل هي كالتـالي 2 : 3 ، وهو مطابق للنسبة بين البروتونات في صيغة المركب

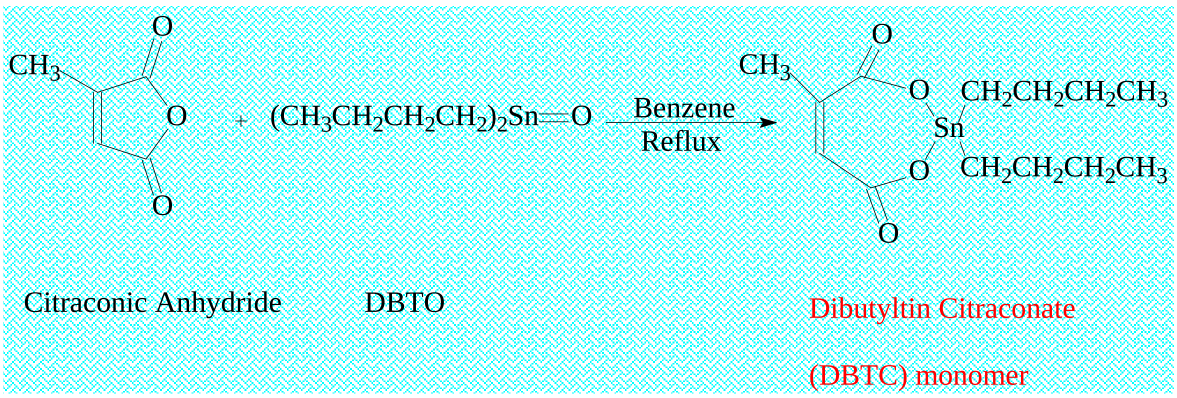
ويبين التكامل لكل الخطوط الطيفية من اليمين لليسار النسبة التالية (2H:4H:4H:4H:6H) كما هو مبين ص (١١٣-١١٤)

طيف الكربون-١٣:

يبين طيف الكربون -١٣ ص(١١٥) ظهور أربع خطوط طيفية عند (δ=13.60, 25.79, 26.54, 26.73) وهي تمثل خطوط طيف ذرات الكربون لمجموعتي البيوتيل المتماثلتين المرتبطة بالقصدير ، كما يظهر خط طيف ذرتي الكربون الفاينيلية المتماثلتين عند حوالي δ=129.61 ويظهر خط طيف عند δ=175.01 يمثل امتصاص ذرتي الكربون في مجموعتي الكربونيل المتماثلة .

٢-١-٢ الأحادي Dibutyltin Citraconate

لقد تم تحضير هذا الأحادي وذلك بتفاعل Citraconic Anhydride مع مركب أكسيد ثنائي بيوتيل القصدير Dibutyltin Oxide بنسبة 1:1 حسب المعادلة التالية :



مخطط(٣-١-٢)

وقد تم التأكد من تكون هذا الأحادي عن طريق الأشعة تحت الحمراء (IR) ، وطيف الطنين النووي المغناطيسي (NMR) للبروتون والكربون –١٣ وكذلك عن طريق تحليل العناصر وتقدير القصدير ص (٤٢) .

إذ يتبين من طيف الأشـعة تحـت الحمـراء الموضـح ص(١١٦) وجـــود حزمتـي امتصـاص عند ($1610 , 1667\ cm^{-1}$) تمثلان الرابطة (C=O) في مجموعتي الكربونيل ، كما توجـد حزمة امتصـاص عـند $1561\ cm^{-1}$ تمثل حزمة الشد للرابطة (C=C) وظهرت حزم الشد السابقة عند عدد موجي منخفض بسبب تأثير مجموعة القصدير العضـوية [56]، وتوجـد أيضاً حزم امتصـاص عنـد ($2956 , 2927 , 2868 , 2857\ cm^{-1}$) تمثـل (C-H Stretching) لمجموعتي البيوتيل المتصلة بالقصدير وفي مجموعة الميثيل ($-CH_3$) .

طيف البروتون:

يلاحظ في طيف البروتون للأحادي الجديـد Dibutyltin Citraconate ظهـور خطـوط طـــيفية متعددة للبروتونات في المجاميع المختلفة والموضحة رموزها على الشكل الطيفـي والتركيب البنائي للمركب ص(١١٨، ١١٩) وذلك في المدى من $\delta = 0.75$ إلى $\delta = 1.67$ ، حيث يوجد خط طيف ثـلاثي (Triplet) عند $\delta = 0.80$ يمثل بروتونات مجموعتي ($-CH_3$) المتماثلتين والمشار إليها بالرمز (a) ، وخط طيفي سداسي الانشـطار عنـد $\delta=1.26$ يمثـل بروتونـات مجموعتي ($-CH_2-$) المتماثلتين والتي رمزها (b) ، وخط طيف خماسي الانشـطارعند $\delta=1.59$ والذي يمثل أيضاً مجموعتي ($-CH_2-$) المتماثلتين والمشار إليها بالرمز (c) ، وكذلك خط طيفـي ثلاثي عند $\delta=1.61$ يمثل مجموعتي ($-CH_2-$) المتماثلتين والمشار إليهـا بـالرمز (d) ، ويبـين

الطيف كذلك خط طيفي عند δ=1.96 لبروتونات المجموعة($-CH_3$) المتصـلة بإحـدى ذرتـي الكـربون في المجمـوعة الفاينيلية ($CH_3–C=C-$) والتي رمزها (e) .

كما يظهر خـط طيف عـنـد δ=5.77 والذي يمـثل امتصاص بروتون المجموعـة الفاينيلية (Vinylic Proton) الذي رمز له بالرمز(f) ويدل تكامل خطوط الطيـف (Integration) على ان نسـبة البروتون الفاينيلي إلى بروتونات مجموعتي ($-CH_3$) في مجموعتي البيوتيـل هي كالتالي 1 : 6 وهو مطابق للنسبة بين البروتونات في صيغة المركب ويبين التكامـل لكـل الإشارت الطيفية من اليمين لليسار النسبة التالية (1H:3H:4H:4H:4H:6H) كمـا هـو موضـح بالشكل الطيفي ص (١١٨) .

طيف الكـربون-١٣:

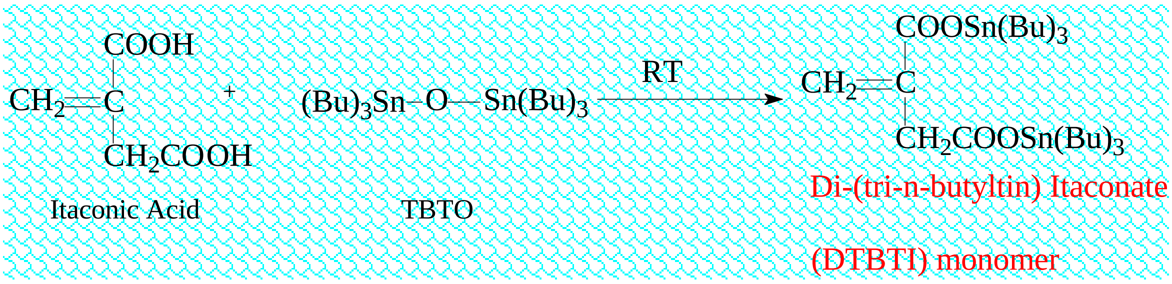
يبيـن طـيف الكـربون – ١٣ ص(١٢٠) ظهـور أربـعة خطـوط طـيفية عـند δ=13.59, 25.46, 26.62 , 26.71 وهـي تمثـل خطـوط ذرات الكربـون لمجـموعـتي البيوتيل المتماثلتين المرتبطة بالقصدير كما يظهر خط طيـف عنـد δ=20.81 لذرة كربون المجموعة CH_3 المرتبطة بإحدى ذرتي الكربون الفاينيلية كما يظهر خطي طيـف لذرتي الكربون الفـاينيلية الغيرمتماثلتين عند δ=120.91 لذرة الكربون الفاينيليـة المتصـلة بالبروتون، وعند δ=145.22 لذرة الكربون الفاينيلية التي تتصل بـها ($-CH_3$) .

يظهر خطا طيف لذرتي كربون مجموعتي الكربونيل عند δ=174.8 لذرة كربون مجموعة الكربونيل المتصلة بكربون المجموعة الفاينيلية المتصلة بمجموعة الميثايـل وعنـد δ=177.92 لذرة كربون مجموعة الكربونيل المتصلة بكربون مجموعة الفاينيل المتصلة بالبروتون.

٣-١-٣-الأحادي Di-(Tri-n-Butyltin) Itaconate

لقد تم تحضير هذا الأحادي بطريقة CUMMINS & DUNN [56]عن طريق التفاعـل بـين حـامض الإيتاكـونك Itaconic Acid ومركـب Bis(Tri-n-Butyltin)Oxide ذو الرمـز (TBTO) وذلك في درجة حرارة الغرفة عن طريق عملية الأسـترة لمجموعتي الكـربوكسيل

لحامض الإيتاكونيك بنسبة (2:1) حسب المعادلة التالية :



مخطط(٣-١-٣)

تفسير الأطياف:

لقد تمت دراسة نتائج أطياف الأحادي المتكون من التفاعل السابق كإثبـات لتكـوين هـذا الأحادي حيث يظهر الشكل ص(١٢١) طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للأحادي DTBTI الذي يتبين منه وجود حزمة امتصاص عند 1698 cm^{-1} يمكن تفسيرها على أنها حزمة شد لمجموعتي الكربونيـل المتـداخلتين (Overlap) حيـث تتـداخلان فـي حزمتـي امتصاصـيهما بالمثـل للأحادي Itaconic Acid ذو الرمز (IA) والذي ادخلت عليه مجمـوعتي القصـدير العضـوية للحصول على الأحادي DTBTI الذي يبين طيف IR له اختفاء حزمة شـد الرابطـــة (O-H) العريضـة في المدى 2800-3200 cm^{-1} والموجودة في طيف الأحادي IA ص(١٧٣) ، وكذلك

يبين طيف IR له حـزمة امتصـاص عند $1630\ cm^{-1}$ ويمكن تفسيرها على أنها حزمـة شـد الرابطة (C=C) ، حيث أثّرت مجموعتا القصدير العضوية على مواقـع شـد الـروابط (C=O) و(C=C) بإزاحتها نحو عدد موجي مـنخفض إذ لـم تظهـر فـي المـدى الطبيعـي لظهـورهما ويقاس ذلك على ما تبين من دراسة كل من الباحثين CUMMINS وDUNN علـى العديد من مركبات القصدير العضوية التي حضرت ودرست بواسطتهما [56] كمـا يظـهر حـزم شد للروابط (C-H) عند حوالي cm^{-1} 2954 , 2922 , 2852 .

طيف البروتون:

يلاحـظ فـي طـيف البروتـون للأحـادي Di-(Tri-n-Butyltin)Itaconate ص (١٢٣،١٢٢) اختفاء طيف بروتون الحمض عند (δ=12.5) ، وذلك دليل على ارتباط القصـدير محل ذرة الهيدروجين الحمضية ، كما يظهر خطا طيف عند δ=6.18 و δ=5.51 يمثلان طيف البروتونين الأوليفـينين ($-CH_2=C-$) المرتبطة بإحدى ذرتي كربون الرابطـة المضـاعفة كمـا يظهر خط طيف مفرد (Singlet) عند δ=3.27 هو يمثـل طيـف مجموعـة الميثيلـين($-CH_2-$) المرتبطة بذرة كربون الكربونيل ، كما يظهر لنا من طيف البروتون وجود طـيف عـريض (Broad) فيما بين (0.86-1.56) وهو يمـثل خطوط طيف بروتونات مجاميع البيوتيل المرتبطة بذرتي القصدير والتي حلت محل ذرتي هيدروجين الحامض الكربوكسيلي ، ويدل تكامل خطوط الطيف (Integration) من يمين الطيف ليساره على ان النسـبة هـي (2:2:12:24:18) التـي تمثل (2H,2H,12H:24H:18H).

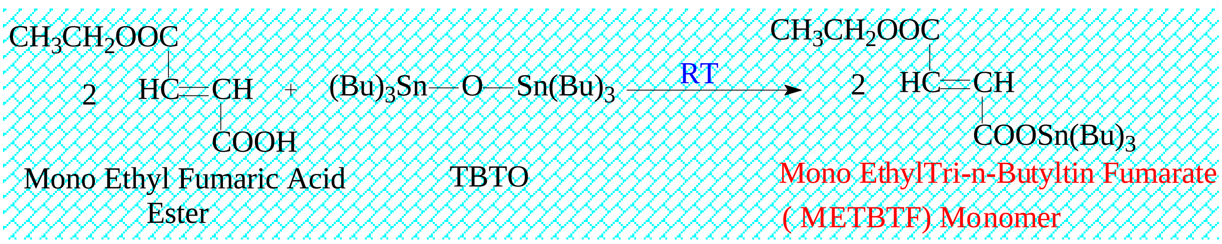
طيف الكـربون-١٣:

يبين طـــــيف الكربون-١٣ص(١٢٤) أن هــناك أربــع خطـوط طيـف عنـد (δ=13.71 , 16.46 , 27.12 , 27.77) وهي تمثل خطـوط ذرات الكربـون لمجـاميع البيوتيـل المرتبطة بالقصدير ، كما يظهر خط طيف عند حـوالي δ=38.91 و يمثـل امتصـاص ذرة الكربون المجموعة الميثيلينية ($-CH_2-COOH$) المرتبطة بالكربونيل ، وهناك خط طيـف عنـد حوالي δ=126.07 يمثل خط طيف ذرة الكربون للمجموعة الأوليفينية $CH_2=C$ أمـا الكربـون المستبدلة المرتبطة بذرتي الكربون فيظهر لها خط طيف عند δ=136.99 .

أما مواقع خطوط الطيف لمجموعتي الكربونيل في هذا الأحادي فيظهر لها خطـا طيـف أحدهما عند δ=171.61 يمثل خط طيف مجموعـة الكربونيـل المتعاقبـة (Conjugated)[62] والآخر عند δ=176.61 الذي يمثل الخـط الطيفـي لمجموعـة الكـــربونيل المـرتبطة بمجموعة($-CH_2-$) .

٣-١-٤ الأحـادي Mono Ethyl Tri-n-Butyltin Fumarate

حضـر هـذا الأحـــادي عن طـريق التفـــاعـل بـين مـركب Mono Ethyl Fumaric Acid Ester ذو الرمز MEFAE ومركب(TBTO) الذي يحتوي علـى مجموعة القصدير العضوية كمـا هـو موضح بالمخطط التالي :



مخطط (٣-١-٤)

وقد تم إثبات تكوين هذا الأحادي بدراسة طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) وطيف الطنـين النووي المغناطيسي للبروتون وللكربون -١٣ ومن نتائج التحليل العنصري الموضحة ص(٤٤) ومـن طـيف الأشعـة تحت الحمراء ص(١٢٥) .

يتضح أن هناك حـزم شـد أربع عند $2855\ cm^{-1}$, 2871 , 2923 , 2957 تمثل شـد الروابط (C-H) في المركب ، كما توجد حزمتي شد للرابطتين (C=O) في مجموعتي الكربونيل عند$1715\ cm^{-1}$, 1728 ، كما توجد حزمة شد عند $1657\ cm^{-1}$ تمثل الرابطة (C=C) ، كما يبين طيف IR اختفاء حزمة شد الرابطة (O-H) في المركب MEFAE الموضح طيفه ص(١٦٨).

طيف البروتون :

يتضح من الشكل ص(١٢٦ ، ١٢٧) أن هناك خطي طيف مزدوجين Doublet of Doublet وهذا يعـود الى البروتونين المرتبطين بذرتي الكـربون للرابطـة المزدوجـة C=C عنـد $\delta=6.68$ و$\delta=6.82$ على التوالي كما يظهر خط طيفي رباعي (Quartet) عنـد $\delta=4.17$ يعـود للمجموعة $(-CH_2-)$ والمتصلة مباشرة بالأكسجين ، كما نلاحظ أن هناك خط طيفي عند $\delta=1.55$ وهو يمثل امتصاص مجموعة الميثيل المرتبطة بالمجموعة السابقة على شـكل حزمـة ثلاثيـة (Triplet) وقد تم التأكد من ارتباط المجموعة $(SnBu_3)$ بذرة الهيدروجين لحامض الكربوكسيل من الطيف الذي يقع فيما بين$(\delta = 0.82 - 1.28)$ والذي يمثل 27H .

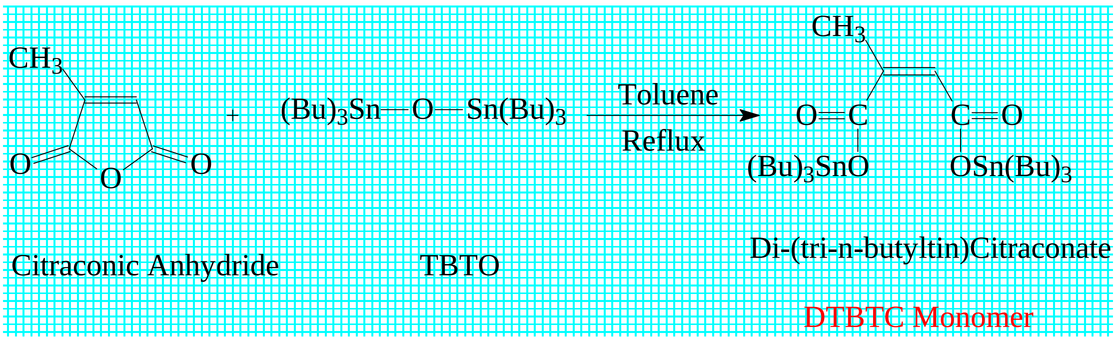
كما أننا لا نجد في طيف البروتون هذا خط طيف لبروتون الحامض الكربوكسـيل والـذي يظهر عند حوالي $\delta=12.8$ ، وبدراسة تكامل خطوط الطيف نجد أن نسبة تكامل خطوط طيـف بروتوني المجموعة الفاينيلية(-CH=CH-) إلى مجموعة$(-CH_3)$ لمجموعة البيـوتيل تكـون (9:2) أي بنسـبة (9H : 2H) .

طيف الكربون-١٣:

بالنظر إلى الشكل الطيفي ص(١٢٨) يتضـح من الطـيف أن هنـاك أربعـة خطـوط طـيفية عـند (δ= 13.61 , 16.65 , 27.66 , 27.76) تمثل امتصاص ذرات الكربـون لمجـاميع البيوتيل المرتبطة بذرة القصدير ويتداخل خط طيف ذرة كربون الميثـل مـع ذرات كربـون مجاميع البيوتيل ، وهناك خط طيف عند δ=60.97 تمثـل ذرة كربـون المجموعـة ($-CH_2-$) المجاورة لذرة أكسجين كما يظهر خطين طيفيين عنـد δ =132.30 وδ =136.05 وهـي تمثـل امتصاص ذرتي الكربون الفاينيلية ، أما ذرتا كربون مجموعتي الكربونيـل فيظهـر لهـــا خـطا طـيف واضحـان عند δ =165.63 وحوالي δ =169.74 وهذا يثبت تكون هذا الأحادي.

٣-١-٥ الأحادي Di-(Tri-n-ButyItin)Citraconate

تم تحضير هذا الأحادي باستخدام طريقة Al- Diab et al [57]عن طريـق التفاعـل بـين حامض Citaconic Anhydride والمركب Bis (Tri-n-Butyltin)Oxide حسب المعادلة التالية :



مخطط(٣-١-٥)

وقد تم التأكد من ارتباط مجموعتي البيوتيل القصديرية عن طريق تحليـل العناصـر والقصدير على هيئة أكسيد القصدير(SnO_2) ص(٤٥) كما تمت دراسة طيـف الأشـعة تحـت الحمراء ص(١٢٩) ، ووجد أن هناك حزمة امتصاص شـد (Stretching) تمثـل (C-H) عنـد

حوالي $2954,2922,2868,2852\ cm^{-1}$ ، وكذلك ظهور حزمة امتصاص لمجموعتي الكـربونيل عند 1642 و ظهـور حزمة عند $1574\ cm^{-1}$ التي تمثل الرابطـة (C=C) وذلـك قياسـاً علـى المركبات السائلة المحتوية على مجاميع القصدير التي درست في المرجع [56].

طيف البروتون:

يلاحظ من الشكل ص(١٣٠، ١٣١) ظهور خـط طـيف عـريض (Broad) عـند (δ=0.84-1.61) يمثل بروتونات البيوتيل المرتبطة بذرة القصدير ، كمـا يظهـر خـط طيـف عند(δ=1.96) هو خط طيف مجموعة الميثيل المرتبطة بإحدى ذرتي كربون الرابطة المضـاعفة والمجاورة للكربون المرتبطة ببروتون واحد ، كما يظهر خـط طيـف مفـرد (Singlet) عنـد (δ=5.73) وهو يمثل طيف البروتون المرتبط بالرابطة المضاعفة (Vinylic) .

طيف الكربون١٣:

يلاحـظ من الشكـل ص(١٣٢) وجـود أربعة خطـوط طيفـية عند : (δ=13.69, 16.55, 27.81, 28.00) وهي تمثل امتصـاص ذرات الكربـون الأربـع المرتبطـة بالقصدير ، كما يظهر طيف ذرة الكربون لمجموعة الميثيل ($-CH_3$) عند حوالي δ=20 وخطي طيف لذرتي الكربون (C=C) عند δ=120.51 وδ=145.31 على التوالي ، أما خطي طيف ذرتي الكربون لمجموعتي الكربونيل فيظهر أحدهما عند δ=170.50 وهو يمثل خط طيـف مجموعـة الكربونيل المجاورة لمجموعة الميثيل ، وخط طيف عند δ=174.62 وهو يمثل طيف مجموعـة الكربونيل المجاورة للرابطة المضاعفة التي تحمل ذرة هيدروجين واحدة .

٣-٢ دراسـة التحـول في البلـمـرة المشـتركـة

Study of Conversion in Copolymerization

٣-٢-١ دراسة التحول للبوليمر في بلمرة الأحادي DBTM مـع كل من ST وBA و MMA

لقد تم إجراء البلمرة المشتركة للأحادي DBTM مع كل من الأحـاديات ST وBA وMMA وذلك عن طريق إجراء البلمرة المشتركة لخليط بلمرة يحوي 20%mol من الأحـادي DBTM و80%mol من أحد الأحاديات MMA و BA و ST ، وذلك في المحـلول باستخدام البنزين كمذيب كما هو موضح في الجزء (٢-٤) ، وتمت دراسـة التحـول الكلـي بـالوزن للبـوليمر[31,57,60] Overall Conversion (Wt/Wt%) وكانـت النتـائج لنظـام البلمـرة DBTM/ST كما هو موضح بالجدول (٣-٢-١-١) التالي:

Exp. No.	mmol of DBTM	Wt of DBTM (g)	mmol of ST	Wt of ST (g)	Time (h)	Wt of polymer formed (g)	Conversion (Wt/Wt%)
1	16	1.39	4	1.67	2	0.125	4.08
2	16	1.39	4	1.67	4	0.25	8.87
3	16	1.39	4	1.67	6	0.3325	13
4	16	1.39	4	1.67	8	0.425	16.5

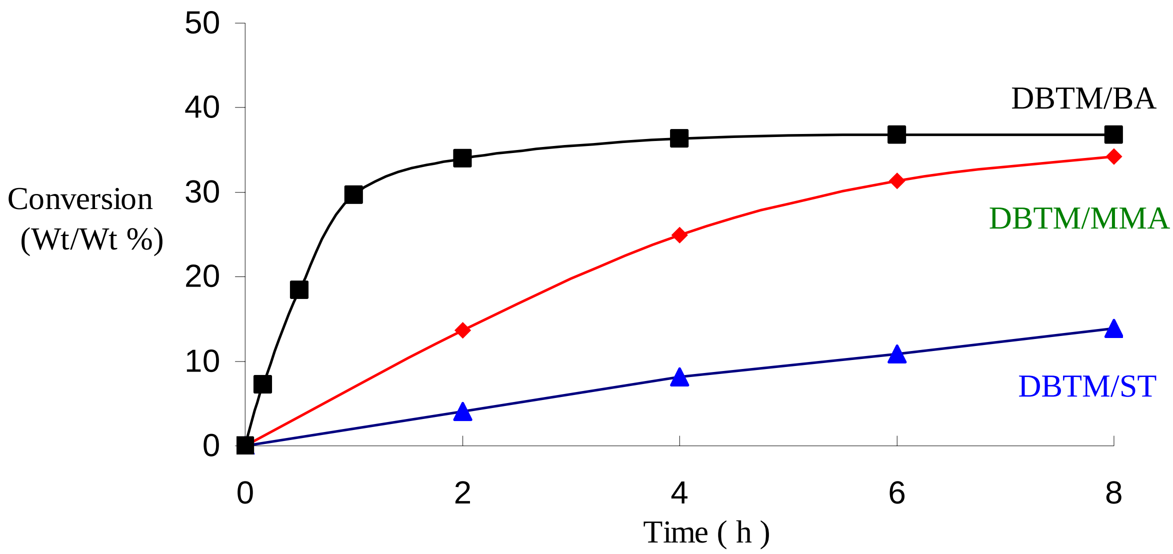
وقد تم رسم العلاقة بين التحـول الكلي بالوزن (Wt/Wt%) والزمـــن بالســاعات (Time in Hours) كمـا هـو مـبين بالشكل (٣-٢-١) وذلـك للأنظـمة DBTM/ST

و DBTM/BA وDBTM/MMA ، وقد بينت دراسة التحول الكلي بالوزن أن التحول للبـوليمر يتبع الترتيب التالي:

BA > MMA > ST

أي ان التحول للبوليمر يكون أكبر في حال البلمرة مع الأحادي BA ثم يقل في حال البلمرة مع MMA ويكون أقل عند البلمرة مع ST .

شكل (٣-٢-١) :علاقة التحول بالزمن في البلمرة المشتركة للأحادي DBTM



يتبين من الشكل (٣-٢-١) أن التحـــول الكـلي بالــوزن للبـوليمر عـند زمـــن ٨ ســـاعات(8 hours) في حال البلمرة مع BA يصل إلى حوالي (36.80 %) في حين يصــل إلى (34.23 %) في حال البلمرة مع MMA ، ويصل إلى حوالي (13.89 %) في حال البلمرة مع ST ، أما في المراحل الأولى من البلمرة فقد كان التحول عند زمن ساعتين في حال البلمرة مع

BA يصل إلى حوالي (% 34.01) ، في حين يصل إلى (% 13.70) في حال البلمرة مع MMA ، ويصل إلى حوالي (% 4.09) في حال البلمرة مع ST .

وقد وجد أن محتوى البوليمر [63] من الأحادي DBTM يكون على الترتيب :

ST > BA > MMA

وذلك بعد إجراء البلمرة لمدة أربع ساعات كما هو موضح بالجدول (٣-٢-١-٢) التالي:

Sn%	Mols of DBTM	Mols of VM[a]	f[e]
1.19	0.01	0.7531[b]	0.0133
0.14	0.0011	0.9949[c]	0.0011
3.74	0.0314	0.9011[d]	0.0367

a: Vinyl Monomer , b: BA , c: MMA , d: ST , e: Copolymer Composition.

وقد تم التأكد من تكون البوليمرات المشتركة باستخدام طيف الأشعة تحت الحمـراء (IR) وكذلك طيف الطنين النووي المغـناطيسي للـبروتون (^{1}HNMR) ، إذ يبيـن طـيف (IR) ص (١٣٣) - لعينة بوليمر ناتجة من بلمرة 20% mol من الأحادي DBTM مع 80% mol من الأحادي MMA عند زمن بلمرة ٨ ساعات وتحول (34.23%) - تكون البـوليمر مـن اختفـاء حزمة استطالة الرابطة (C=C) عند 1636 cm^{-1} للأحادي MMA وعنـد 1583 cm^{-1} للأحـادي DBTM ، كما يظهر في الطيف حزمة شد للرابطة (C=O) عند 1610 cm^{-1} وعنـد 1730 cm^{-1} الحزمة الأولى تمثل شد الرابطة الداخلة في صيغة البوليمر والقادمـة مـن الأحـادي DBTM والثانية حزمة شد الرابطة نفسها القادمة من الأحادي MMA ، ويتبين من طيف ^{1}HNMR المبين ص (١٣٤) اختفاء خطوط طيف البروتونات الفاينيلية في المدى δ=5.40-6.22 لكلا الأحـاديين (المبين طيفيهما ص(١١٣-١٦٩)) ، ويظهـر في الطـيف خطـوط طـيفية فـي المـدى

δ=0.80-1.78 تمثل بروتونات مجموعتي البيوتيل ويتداخل معها في هذا الموقـع مـن الطيـف بروتونات المجموعات الميثينية والمجموعةالميثيلينية ، في حين تظهر إشارة طيفية عنـد δ=3.57 والتي تمثل مجموعة OCH_3 .

كما يـبيـن طـيف IR ص(١٣٥) تكون البوليمر المشترك في نظـام البلـمرة DBTM/BA - لعينة ناتجة من بلمرة 20% mol DBTM مع 80% mol BA وبزمن بلمرة ٨ سـاعات عنـد تحول % 36.80 - وذلك من اختفاء حزمة اسـتطالة الرابطـة (C=C) عنـد $1620\text{-}1640\ cm^{-1}$ للأحادي BA وعند $1582\ cm^{-1}$ ويظهر في الطيف حزمتي استطالة للـرابطة (C=O) عند 1736 cm^{-1} و عند $1605\ cm^{-1}$ الأولى تمثل استطالتها في الأحادي BA والثانية تمثل استطالة الرابطة في الأحادي DBTM ، كما تظهر حزم استطـ ـالة لـلروابط (C-H) عند 2872 , 2931 , 2957 cm^{-1} ، ويبين طيف ^{1}HNMR الموضح ص (١٣٦،١٣٧) لنفس العينة اختفـاء البروتونـات الفاينلية في المدى δ=5.59-6.23 مما يدل على تكون البوليمر كما تظهر خطوط طيفية في المدى δ=0.92-1.59 تمثل مجاميع البيوتيل في كلا الأحاديين والتي يتداخل طيفها في هذا المدى وتظهر إشارة طيفية عند δ=4.03 تمثل بروتونات المجموعة الميثيلينية (CH_2) المتصلة بالأكسيجين .

كما تبين من طيف الأشعة تحت الحمراء الموضح ص(١٣٨) للنظام DBTM/ST بعد زمن بلمرة ٨ ساعات وعند تحول (13.89%) اختفاء حزمة استطـ ـالة الرابطة (C=C) التي تكـون في المـ ـدى $1610\text{-}1640 cm^{-1}$ للأحادي ST وعند $1582\ cm^{-1}$ للأحادي DBTM مما يؤكـد تكون البوليمر كما يظهر في الطيف حزم استطالة عنـد $1601, 1583 ,1492, 1452\ cm^{-1}$ تمثـل حزم استطالة للرابطة (C=C) في الحلقة الأروماتية للأحاديST [61] ، وتظهر أيضـاً حـ ـزم استطـالة (C-H) في الحلقة عند $3024,3058,3080\ cm^{-1}$ وتظهر حزم الاستطالة للرابطة (C-H) للبروتونات الميثينية والميثيلنية عند $2914\ cm^{-1}$, 2848 ، كما يبين طـيف ^{1}HNMR المـ ـبين

ص (١٣٩-١٤٠) لنفس العينة اختفاء خطوط طيف البروتونات الفاينيليـة للأحـادي DBTM عند δ=6.22 ، وكذلك اختفاء البروتونات الفاينلية في المدى δ=5.49-6.04 مما يدل على تكـون البوليمر .

٣-٢-٢دراسة التحول للبوليمر في بلمرة الأحادي DBTC مـع كل من ST وBA و MMA

لقد أجريت البلمرة المشتركة للأحادي الجديد DBTC مع كل من الأحـاديات ST وBA وMMA بهدف معرفة قابليته للدخول في البلمرة المشتركة مع تلك الأحاديات ودراسة علاقـة التحول الكلي بالوزن مع الزمن ، ثم دراسة سلوكه في البلمرة المشتركة بهدف حسـاب نسـب فعاليته كما سيتم إيضاحه في الجزء (٣-٣) ، وتم إجراء البلمرة المشتركة لخليط بلمرة يحـوي 20%mol من الأحادي DBTC و80%mol من أحد الأحاديات MMA و BA و ST وذلك فـي المحاول باستخدام البنزين كمذيب كما هو موضح في الجزء (٢-٤) وتمت دراسة التحول الكلي بـالوزن للبـوليمر[58] Overall Conversion (Wt/Wt%) وكانـت النتـائج لنظـام البلمـرة DBTC/MMA كما هو موضح بالجدول (٣-٢-٢-١) التالي:

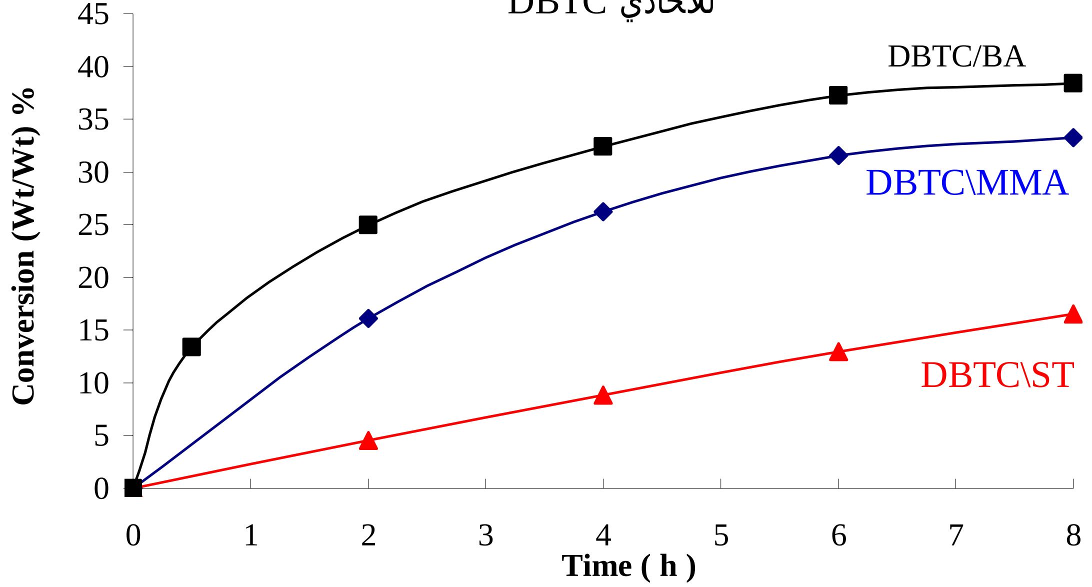
Exp. no.	mmol of DBTC	Wt of DBTC (g)	mmol of MMA	Wt of MMA (g)	Time (h)	Wt of polymer formed (g)	Conversion (Wt/Wt%)
1	16	1.44	4	1.6	2	0.4904	16.13
2	16	1.44	4	1.6	4	0.7964	26.20
3	16	1.44	4	1.6	6	0.96	31.58
4	16	1.44	4	1.6	8	1.0116	33.28

وقد تم رسم العلاقة بين التحول الكلي بالوزن (Wt/Wt%) والزمـــن بالســاعات (Time in Hours) كمـا هــو مـبين بالشكل (٣-٢-٢) وذلـك للأنظـمة DBTC/MMA و DBTC/BA وDBTC/ST ، وقد بينت دراسة التحول الكلي [63]بالوزن أن التحول للبوليمر يتبع الترتيب التالي:

BA > MMA > ST

أي ان التحول للبوليمر يكون أكبر في حال البلمرة مع الأحادي BA ثم يقل في حال البلمرة مع MMA ويكون أقل عند البلمرة مع ST .

شكل (٣-٢-٢) علاقة التحول بالزمن في البلمرة المشتركة للأحادي DBTC



كما يتبين من الشكل الســابق أن التحــول الكـلي بالوزن للبوليمـر عـند زمــن ٨ ســاعات(8 Hours) في حال البلمرة مع BA يصل إلى حوالي (% 38.40) ، فـي حـين يصل إلى (% 33.28) في حال البلمرة مع MMA ، ويصل إلى حـوالي (% 16.55) فـي حـال البلمرة مع ST ، أما في المراحل الأولى من البلمرة فقد كان التحــول عند زمـن سـاعتين

(2 hours) في حال البلمـرة مع BA يصل إلى حوالي (24.93 %) ، في حـين يصـل إلـى (16.13 %) في حال البلمرة مع MMA ويصل إلى حوالي (4.52 %) في حال البلمرة مع ST .

وقد وجد أن محتوى البوليمر من الأحادي DBTC يكون على الترتيب :

ST > BA > MMA

وذلك بعد إجراء البلمرة لمدة أربع ساعات كما هو موضح بالجدول (٣-٢-٢-٢) التالي:

Sn%	Mols of DBTC	Mols of VM[a]	f[e]
1.19	0.0165	0.7338[b]	0.0225
0.14	0.0098	0.9646[c]	0.0102
3.74	0.0426	0.8450[d]	0.0504

a: Vinyl Monomer , b: BA , c: MMA , d: ST , e: Copolymer Composition.

وقد تم التأكد من تكون البوليمرات المشتركة باستخدام طيف الأشعة تحـت الحمـراء (IR) وكذلك طيف الطنين النووي المغناطيسي للبروتون (^{1}HNMR) [61] ، إذ يبين طـيف (IR) ص (١٤١) - لعينة بوليمر ناتجة من بلمرة 20% mol من الأحـادي DBTC مـع 80% mol مـن الأحادي MMA عند زمن بلمرة ٨ ساعات وتحول (33.28%) - تكون البـوليمر مـن اختفـاء حزمة استطالة الرابطة (C=C) عند 1636 cm^{-1} للأحادي MMA وعنـد 1561 cm^{-1} للأحـادي DBTC ، كما يظهر في الطيف حزمة شد للرابطة (C=O) عنـد 1610cm^{-1} وعنـد 1736 cm^{-1} الحزمة الأولى تمثل شد الرابطة الداخلة في صيغة البوليمر والقادمة من الأحادي DBTC [56] والثانية حزمة شد الرابطة نفسها القادمة من الأحادي MMA ، ويتبين من طيف ^{1}HNMR المبين ص (١٤٢-١٤٣) اختفاء خطوط طيف البروتونات الفاينيلية فـي المـدى δ=5.40-6.22 لكـلا الأحاديين (المبين طيفيهما ص(١١٧-١٦٩)) ويظهر في الطيف اشارات طـيفية فـي المـدى

δ=0.80-1.78 تمثل اشارات مجموعتي البيوتيل ويتداخل معها في هـذا الموقـع مـن الطيـف برتونات المجموعات الميثينية والميثيلينية في حين تظهر إشارة طيفية عند δ=3.57 والتي تمثل مجموعة OCH_3 .

كما تبين من طيف الأشعة تحت الحمراء الموضح ص(١٤٥) للنظام DBTC/ST بعد زمن بلمرة ٨ ساعات وعند تحول (16.55%) اختفاء حزمة استطالة الرابطة (C=C) التي تكون فـي المدى $1610\text{-}1640cm^{-1}$ للأحادي ST وعند $1561cm^{-1}$ للأحادي DBTC [56] مما يؤكد تكـون البوليمر ، كما يظهر في الطيف حزم استطالة عند cm^{-1} 1601,1583 ,1492,1452 تمثل حـزم استطالة للرابطة (C=C) في الحلقة الأروماتية للأحاديST ، وتظهر أيضاً حزم استطالة (C-H) في الحلقة عند cm^{-1} 3024,3057,3080 ، وتظهر حزم الاستطالة للرابطة (C-H) في المجموعات (CH) و(CH_2) عند $(2847 , 2921\ cm^{-1})$ كما يبين طيف ^1HNMR المـبـين ص (١٤٦،١٤٧) لنفس العينة اختفاء البروتونات الفاينيلية للأحـادي DBTC عنـد δ=5.77 ،وكـذلك اختفـاء البروتونات الفاينلية في المدى δ=5.49-6.04 للأحادي ST مما يدل على تكون البوليمر.

كما يبين طيف ^1HNMR ص(١٤٨، ١٤٩) تكون البوليمر المشترك فـي نظـام البلمـرة DBTC/BA- لعينة ناتجة من بلمرة 20% mol DBTC مـع 80% mol BA وبـزمن بلمـرة ٨ ساعات عند تحول % 36.80 - وذلك من اختفاء البروتونات الفاينلية في المـدى δ=5.59-6.23 مما يدل على تكون البوليمر كما تظهر خطوط طيفية في المدى δ=0.89-1.57 تمثـل مجـاميع البيوتيل في كلا الأحاديين والتي يتداخل طيفها في هذا المدى وتظهر إشارة طيفية عنـد δ=4.01 تمثل المجموعة الميثلينية (CH_2) المتصلة بالأكسيجين .

٣-٣ دراسات البلمرة المشتركة لأحاديات القصدير التي جرى تحضيرها
Copolymerization Studies for Synthesized Organotin Monomers

٣-٣-١ دراسـة نسب الفعالية في البلمرة المشتركة للنظام DBTC/ST

لقد أجريت البلمرة المشتركة للأحادي الجـديد DBTC مع الأحـادي ST وذلك باستخدام البلمرة في المحلول باستخدام بـادىء البلمرة BPO ، وتم إيقاف البلمـرة عنـد تحـول كلـي منخفـض أصغر من أو يساوي ١٠% من الوزن الكلـي لخـليط تفـاعل البلمـرة المشـتركة (Overall Conversion ≤10%) ، وتم ترسيب البوليمر الناتج في الميثانول ، ثم تم غسل البوليمر عدة مرات بالميثانول ، وجففـت جميـع العينـات المدروسـة واستخـدمت طـريقة Gilman & Rosenberg [55] لحسـاب نسبة القصدير ، ومن نسبة القصـدير تـم تحديد محتوى البوليمر المشترك Copolymer Composition (f) ، والجـدول (٣-٣-١-١) التالي يبين النتائج التي تم الحصول عليها :

Exp.No.	Sn%	M_1^a	F^b	m_1^c	f^d	Conversion (Wt\Wt)%^{e}	Time(min)
1	2.0125	0.2	0.25	0.0184	0.0188	3.15	207
2	5.0333	0.4	0.667	0.0494	0.052	4.09	240
3	7.6578	0.5	1	0.0803	0.0873	4.03	270
4	10.678	0.6	1.5	0.1214	0.1382	3.76	330
5	15.387	0.7	2.333	0.2016	0.2525	2.15	379

a: Mol fraction of DBTC in reaction mixture , b: Molar ratio of DBTC to ST in reaction mixture , c: Mol fraction of DBTC in copolymer , d: Molar ratio of DBTC to ST in copolymer , e : Overall conversion .

ومن تطبيق طريقـة FR الخـطية يتم حساب نسب الفعالية لكـلا الأحـاديين وذلـك باستخدام محتوى خليط التفاعل ومحتوى البوليمر المتكون [10,52,64] وذلـك كمـا هـــو مـبين في الجـدول (٣-٣-١-٢) التالي:

Exp. No.	Monomer ratio $F= M_1 / M_2$	M-Unit Ratio In copolymer	Parameters of FR Eq.	
			F^2/ f	F/f(f-1)
1	0.25	0.0188	3.3318	-13.0773
2	0.667	0.052	8.5572	-12.1624
3	1	0.0873	11.454	-10.4544
4	1.5	0.1382	16.276	-9.3509
5	2.333	0.2525	21.552	-6.9049

ويبين الشكل (٣-٣-١-١) رسم العلاقة بين F(f-1)/f على المحور الصادي و F^2/f علـى المحور السيني باستخدام طريقة FR ، حيث تم الحصول على قيم نسب الفعالية للأحاديين كمـا هو موضح بالجدول التالي (٣-٣-١-٣) :

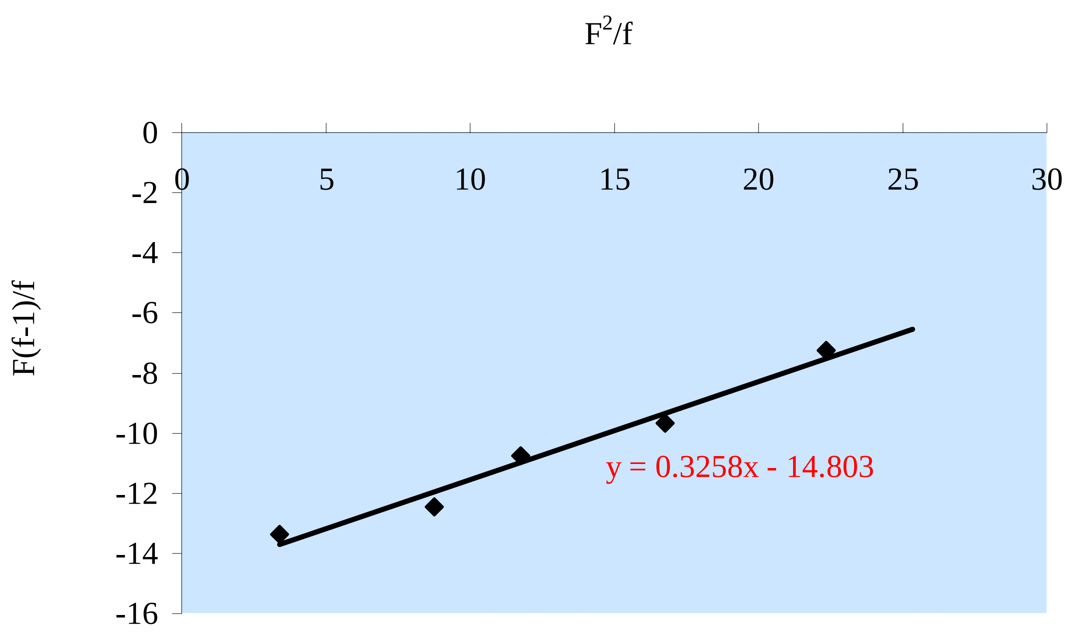
r_1	r_2	$r_1 r_2$
0.3258	14.803	4.8228

r_1= Reactivity Ratio of DBTC , r_2= Reactivity Ratio of ST

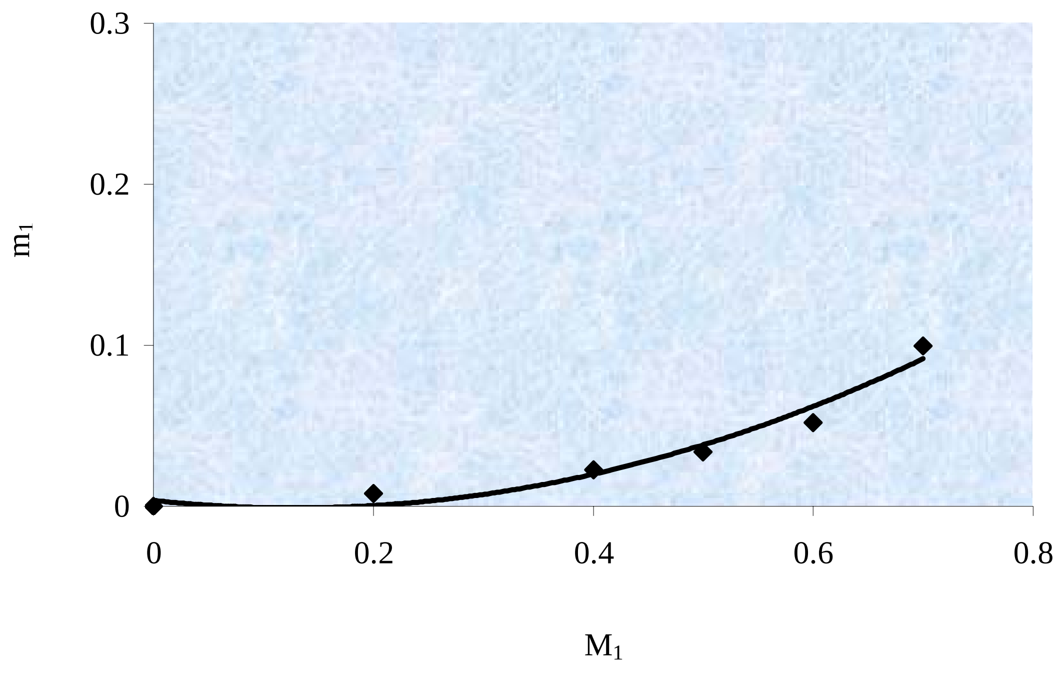
يتبين من قيمتي نسب الفعالية للأحاديين صغر قيمة r_1 مقارنة بقيمة r_2 ، وحيـث أن: $r_1=k_{11}/k_{12}$ و $r_2=k_{22}/k_{21}$ ، فإن ذلك يعـــني أن جـــذر الأحـادي ST أكثر نشـــــاطاً (More Reactive) [65] تجاه إضافة وحداته مقارنة بإضافته لوحـدات مـن الأحـادي DBTC

والعكس يتضح بالنسبة لقيمة نسـبة فعالية الأحـادي DBTC وحيث أن $r_1<1$ و $r_2 > 1$ فـإن البوليمر المشترك سيحتوي على وحدات متكررة (Blocks of Styrene) من الأحـــادي ST الأكثر نشـــاطاً ذو قيمة نسبة الفعـالية الأكبر مع دخول وحدات مـن الأحـادي DBTC بنسبة ضئيلة وذلك بترتيب عشوائي[1] ، ولكـون $r_1 < 1$ فـإن البلمـرة المشـتركة مفضـلة (Copolymerization Is Preferred) ولكون $r_2 > 1$ فإن الأحادي ST يفضـل البلمرة المتجانسة (M_1 Tend To Homopolymerize) [66] .

ومن رسم العلاقة بين الكسر المولي للأحادي DBTC في خليط البلمرة ، والكسر المـولي في البوليمر المشترك الناتج والموضح بالشكل (٣-٣-١-٢) يتضح أنه كلما زاد الكسر المولي في خليط البلمرة للأحادي DBTC تحدث زيادة ضئيلة في قيمة الكسر المولي في البوليمر الناتج وأقصى قيمة للكسر المولي في البوليمر الناتج للأحادي DBTC كانت تساوي 0.2016 عند كسر مولي في خليط البلمـرة مقـداره 0.7 .



شكل (٣-٣-١-١)



شكل (٣-٣-١-٢)

٣-٣-٢دراسـة نسب الفعالية في البوليمر المشترك للأحادي DBTC مع BA

لقد أجريت البلمرة المشتركة للأحادي DBTC مع الأحادي BA في المحلول باسـتخدام باديء البلمرة BPO ، وتم إيقاف البلمرة عند تحول كلي منخفـض أصـغر مـن أو يسـاوي ١٣% من الوزن الكلي لخليط تفاعل البلمرة المشـــتركة (Overall Conversion ≤13%) ، وتم ترسيب البوليمر الناتج في الميثانول ثم نقي البوليمر بإعادة التذويب فـي مـذيب مناسـب (بنزين أوأسيتون أو كلوروفورم) ، وبعد ذلك تتم إعادة الترسيب في المــيثانول ، وجففـت جميع العينات المدروـة ثـم تـم تحديـد نسـبة القصـدير [55] لحســاب محـتوى البـولمـر Copolymer Composition (f) من القصـدير وتـم بعـد ذلـك تطـبيق

طريقة FR لحساب نسب الفعالية لكلا الأحاديين ، والجدول (٣-٣-٢-١) التالي يبين النتائج التي تم الحصول عليها :

Exp. no.	Sn%	M_1[a]	F[b]	m_1[c]	f[d]	Conversion[f] (Wt/Wt)%	Time (min)
1	0.7241	0.2	0.25	0.0079	0.0079	13.38	30
2	2.0603	0.4	0.667	0.0231	0.0237	4.49	40
3	2.9258	0.5	1	0.0343	0.0355	6.82	86
4	4.5033	0.6	1.5	0.0532	0.0562	3.00	101
5	7.9937	0.7	2.333	0.1021	0.1137	1.56	160

a : Mol fraction of DBTC in reaction mixture, b : Molar ratio of DBTC to BA in reaction mixture, c: Mol fraction of DBTC in copolymer,d : Molar ratio of DBTC to BA in copolymer , f : Overall conversion .

وتم حساب نسب الفعالية باستخدام طريقة FR و فقاً للجدول (٣-٣-٢-٢) التالي :

Exp. No.	Monomer ratio $F= M_1 / M_2$	M-Unit Ratio In copolymer	Parameters of FR Eq.	
			F^2/ f	$F/f(f-1)$
1	0.25	0.0079	7.8379	-31.1018
2	0.667	0.0237	18.795	-27.5115
3	1	0.0355	28.132	-27.1319
4	1.5	0.0562	40.051	-25.2009
5	2.333	0.1137	47.888	-18.1932

ومن الشكل (٣-٣-٢-١) الذي يوضح رسم العلاقة بين $F(f-1)/f$ على المحور الصادي و F^2/f على المحور السيني وذلك بتطبيق طريقة FR لحساب نسب الفعالية للأحاديين ، وقيم

نسب الفعالية لنظام البلمرة المشتركة DBTC/BA موضحة كما في الجدول (٣-٣-٢-٣)التالي:

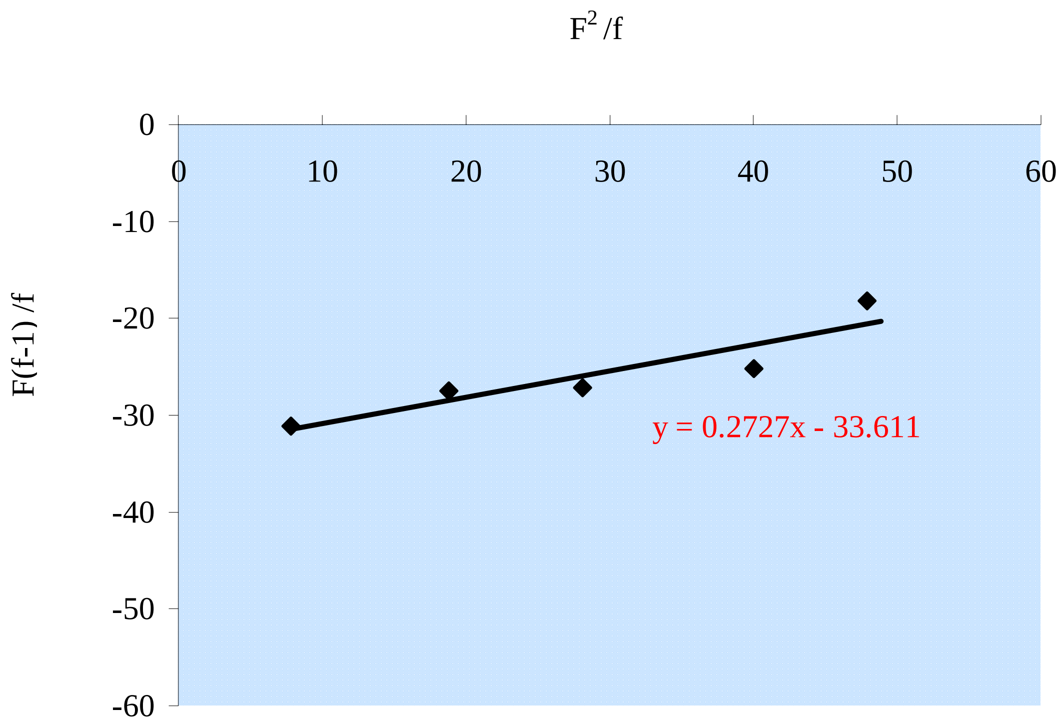
r_1	r_2	r_1r_2
0.2727	33.611	9.1657

r_1= Reactivity Ratio of DBTC , r_2= Reactivity Ratio of BA

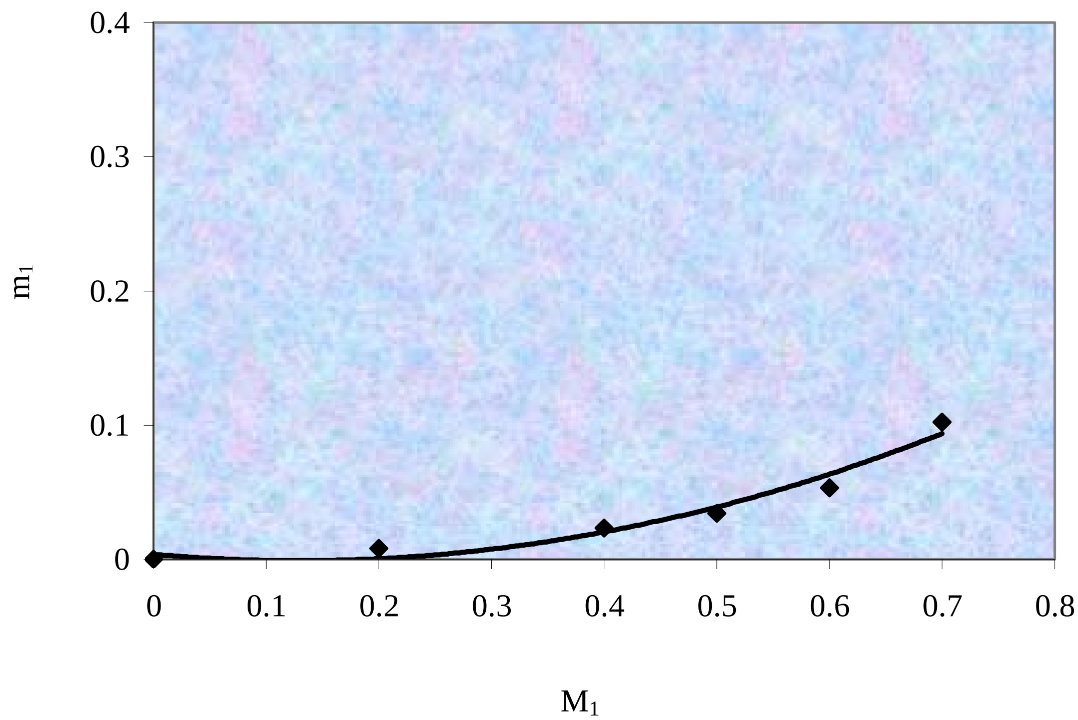
ويتبين من قيم نسـب الفعالية (r_1 , r_2) صغـر قيمة نسـبة فعـالية الأحـادي DBTC (r_1 = 0.2727) وذلك يعني أن معدل إضافة جذر الأحادي DBTC لجزيئات أحاديـة من نفس نوعه أصغر بكثير من معدل إضافته لجزيئات أحادية من الأحادي BA .

في حين يتبين من قيمة نسبة الفعالية للأحـادي BA (r_2= 33.611) أن معـدل إضـافة جذره لجزيئات أحادية من نفس نوعه أكبر من معدل إضافته لجزيئات أحاديـة مـن الأحـادي DBTC ، وذلك يعني تكون بوليمـر مشترك يحوي وحـدات متكـررة مـن الأحـادي BA (Blocks of BA) مع دخول وحدات متكررة من الأحادي DBTC بنسـبة ضـئيلة فيمـا بـين الوحدات المـتكررة من BA ، وحيث أن r_1<1 و r_2>1 فإن البوليمر المشترك سيحوي وحدات كثيرة من الأحـادي BA الأكثر نشـاطاً ذو قيمة نسبة الفعـالية الأكبـر مـع دخـول وحدات من الأحادي DBTC بنسبة ضئيلة وذلك بترتيب عشوائي [1,66] .

كما يبين الشكل (٣-٣-٢-٢) رسم العلاقة بين الكسر المولي للأحادي DBTC في خلـيط البلمرة على المحور السيني والكسر المولي للأحادي نفسـه في البوليمر المشـترك الناتج على المحورالصادي ، ويتضح من الشكل أن أقصى قيمة للكسر المولي تم الوصول إليها في البوليمر المشترك الناتج وذلك للأحادي DBTC تساوي (0.1021) وذلك مقابل القيمة (0.7) في خليط البلمرة .



شكل (٣-٣-٢-١)



شكل (٣-٣-٢-٢)

٣-٣- ٣ دراسة البوليمر المشترك للأحادي DBTM مع ST

لقد أجريت البلمرة المشتركة للأحادي DBTM مع الأحادي ST في المحلـول باستخدام البنزين كمذيب باستخدام بادي البلمرة BPO ، وتم إيقاف البلمرة عند تحول كلـي منخفـض أصغر من أو يسـاوي ١٠% من الـوزن الكـلي لخليط تفاعـل البلمـرة المشـتركة (Overall Conversion ≤10%) ، وتم ترسيب البوليمر الناتج في الميثانول ، ثم نقـي البـوليمر بغسله عدة مرات بالمادة المرسبة ، وجففت جميع العينات المدروسة ثم حددت نسبة القصـدير في كل العينات [55] وذلك لحساب محتوى البـوليمر (f) Copolymer Composition من الأحاديات ، وتم بعـد ذلك تطبيق طريقـة FR لحساب نسب الفعالية لكـلا الأحـاديين والجدول(٣-٣-٣-١) التالي يبين النتائج التي تم الحصول عليها :

Exp. No.	Sn%	M_1[a]	F[b]	m_1[c]	f[d]	Conversion[f] (Wt/Wt)%	Time (min)
1	2.665	0.2	0.25	0.0247	0.0253	4.45	160
2	6.0224	0.4	0.6667	0.0601	0.0639	3.79	220
3	8.9966	0.5	1	0.0964	0.1067	4.48	300
4	11.466	0.6	1.5	0.131	0.1507	4.60	340
5	14.997	0.7	2.333	0.1891	0.2333	3.81	390

a : Mol fraction of DBTM in reaction mixture , b : Molar ratio of DBTM to ST in reaction mixture , c: Mol fraction of DBTM in copolymer, d : Molar ratio of DBTM to ST in copolymer , f : Overall conversion .

والجدول (٣-٣-٣-٢) التالي يبين نتائج تطبيق طريقة F.R لحساب نسب الفعالية :

Exp. No.	Monomer ratio F= M_1 / M_2	M-Unit Ratio In copolymer	Parameters of FR Eq.	
			F^2/f	F/f(f-1)
1	0.25	0.0253	2.4714	-9.6355
2	0.667	0.0639	6.9520	-9.7609
3	1	0.1067	9.3687	-8.3687
4	1.5	0.1507	14.9250	-8.4503
5	2.333	0.1137	23.3340	-7.6686

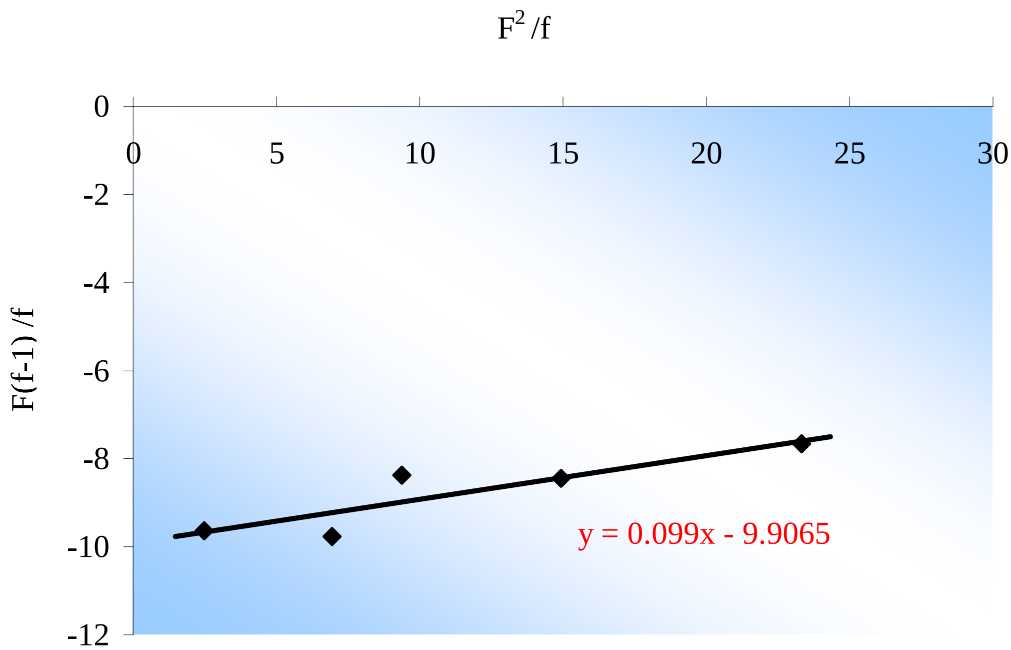
ويبين الشكل(٣-٣-٣-١) رسم العلاقة بين F(f-1)/f على المحور الصادي و F^2/f على المحور السيني باستخدام طريقة FR ، حيث تم الحصول على قيم نسب الفعالية للأحاديين كما هو موضح بالجدول (٣-٣-٣-٣) التالي:

r_1	r_2	r_1r_2
0.099	9.9065	0.9807

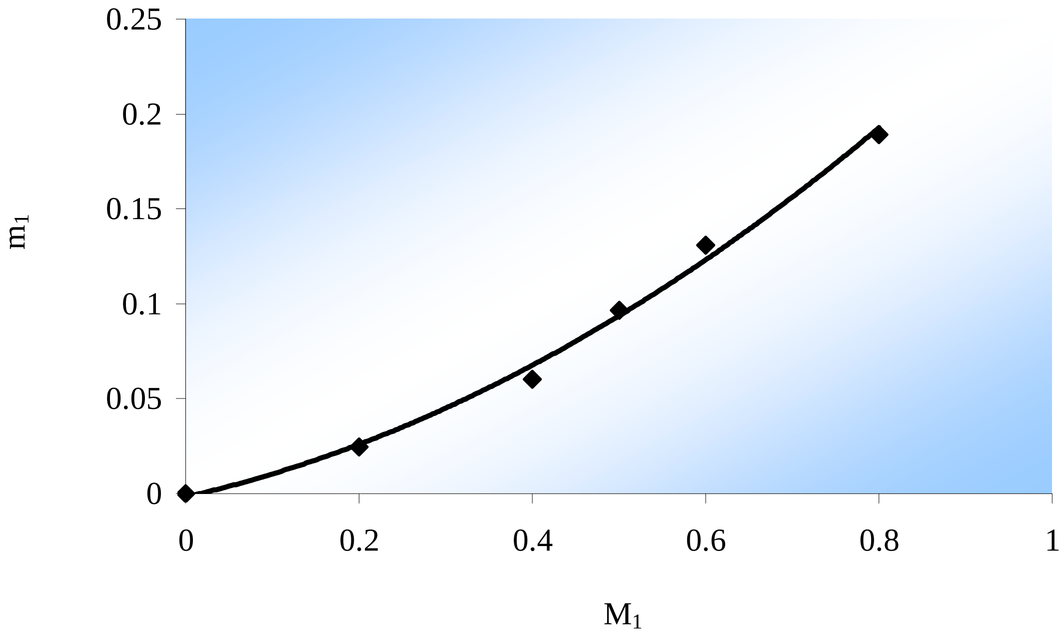
r_1 =Reactivity Ratio of DBTM , r_2 = Reactivity Ratio of ST

و يتبين من قيم نسب الفعالية الموضحة في الجدول السابق أن معدل إضافة الأحادي DBTM لوحدات من نفس نوعه أصغر بكثير من معدل إضافته لوحدات من الأحادي ST ، وذلك يتضح من قيمة r_1 التي تساوي (0.099) ، في حين يتضح من قيمة r_2 والتي تساوي (9.9065) أن معدل إضافة جذر الأحادي ST لوحدات من نفس نوعه أكبر بكثير من معدل إضافته لوحدات من الأحادي DBTC ويتبين من حاصل ضرب قيمتي نسب الفعالية أنها تقع في المدى $0 < r_1r_2 < 1.0$ وتساوي (0.9807) ، أي أن البوليمر المشترك الناتج يميل

للسلوك (التوزيع) العشوائي Random Distribution [67] في ترتيب وحداته ويسمى البـ وليمر المشترك العشوائي الذي فيه $\frac{1}{r_1} = r_2$ بالبوليمر المشترك المثالي Ideal Copolymer [1] .



شكل (٣-٣-٣-١)



شكل (٣-٣-٣-٢)

ويتبين من الشكل (٣-٣-٣-٢) أن أقصى قيمة للكسر المـولي للأحـادي DBTM فـي البوليمر المشترك يساوي (0.1891) والتي تقابل القيمة (0.7) في خليط البلمرة .

٣-٣-٤ دراسة البوليمر المشترك للأحادي DBTM مع BA

لقد أجريت البلمرة المشتركة للأحادي DBTM مع الأحادي BA فـي البنـزين كمـذيب باستخدام بادئ البلمـرة BPO ، وتم إيقاف البلمرة عند تحول كلي منخفـض أصـغر مـن أو يساوي ١٠% من الوزن الكلي لخليط تفاعل البلمرة المشـتركة(Overall Conversion ≤10%) . وتم ترسيب البوليمر الناتج في الميثانول ، ثم نقي البوليمر بإعادة التذويب بالتسخين في أقل حجم من الأسيتون ومن ثم الترسيب في الميثانول ، وجففت جميع العينات المدروسـة ولحسـاب محـتوى البـوليمر (f) وذلك من خلال تقدير محتواه من القصدير [55] ، وتم بعـد ذلـك تطبيق طريقـة FR الخطية لحساب نسب الفعالية لكلا الأحـاديين والجـدول (٣-٣-٤-١) يبين النتائج التي تم الحصول عليها ، ومن النتائج في الجدول السابق تحسـب نسـب الفعاليـة باستخدام طريقة FR كما هو موضح بالجدول (٣-٣-٤-٢) ، كما يبين الشـكل(٣-٣-٤-١) رسم العلاقة بين F(f-1)/f على المحور الصادي و F^2/f على المحور السيني باسـتخدام طريقـة FR ومنها تم الحصول على قيم نسب الفعالية للأحاديين كما هو موضح بالجدول (٣-٣-٤-٣) التالي :

r_1	r_2	r_1r_2
0.0248	24.431	0.7058

r_1 : Reactivity Ratio of DBTM , r_2 : Reactivity Ratio of BA

جدول (٣-٣-٤-١): محتوى البوليمر وخليط التفاعل للنظام DBTM/BA .

Exp. No.	Sn%	M_1^a	F^b	m_1^c	f^d	Conversion^f (Wt/Wt)%	Time (min)
1	0.7291	0.2	0.25	0.008	0.008	7.23	10
2	2.3344	0.4	0.6667	0.0263	0.027	6.49	20
3	2.8774	0.5	1	0.0327	0.0338	8.01	40
4	4.1775	0.6	1.5	0.0487	0.0512	7.19	60
5	7.1436	0.7	2.333	0.0886	0.0972	1.84	70

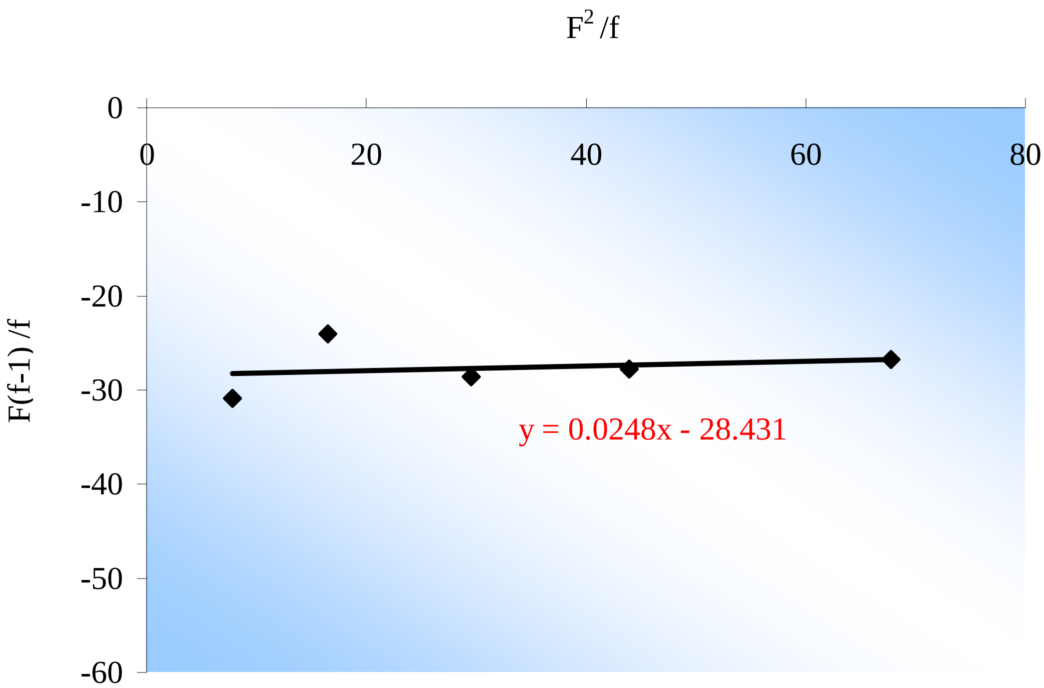
a : Mol fraction of DBTM in reaction mixture , b :Molar ratio of DBTM to BA in reaction mixture , c: Mol fraction of DBTM in copolymer , d : Molar ratio of DBTM to BA in copolymer , f : Overall conversion .

جدول (٣-٣-٤-٢): تطبيق طريقة FR الخطية للنظام DBTM/BA .

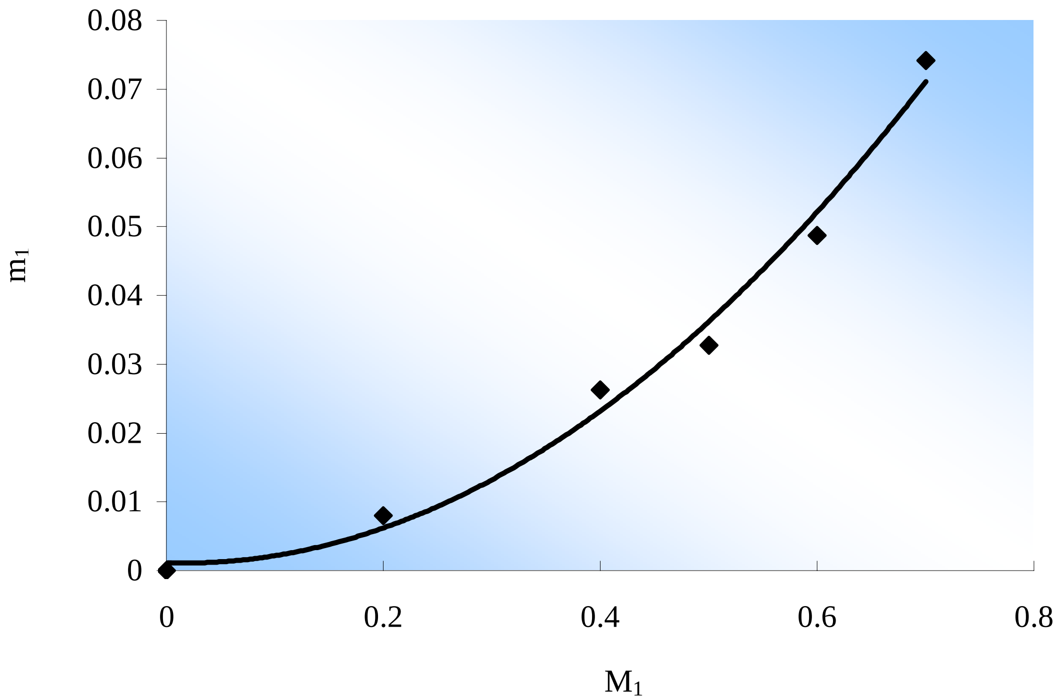
Exp. No.	Monomer ratio F= M_1 / M_2	M-Unit Ratio In copolymer	Parameters of FR Eq.	
			F^2/ f	F/f(f-1)
1	0.25	0.008	7.7895	-30.0908
2	0.667	0.0027	16.4899	-24.0554
3	1	0.0338	29.5598	-28.5598
4	1.5	0.0512	43.9158	-27.7772
5	2.333	0.0972	67.7638	-26.7532

يتبين من قيمتي نسب الفعالية (r_1=0.0248) و (r_2=30.068) أن جـذر الأحـادي DBTM يفضل إضافة وحدات من الأحادي BA أكثر من إضافته لوحدات من نفس نوعه في حين جذر الأحادي BA يفضل إضافة وحدات من نفس نوعه أكثر من إضافته لوحـدات مـن الأحـادي DBTM أي أن البوليمـر المشترك الناتج يحوى وحـدات متكـررة مـن الأحـادي BA (Blocks of BA) مع دخول وحدات من الأحادي DBTM بنسبة ضئيلة [1,58,68] ، ويتـبين

من الشكل (٣-٣-٤-٢) أن أقصى قيمة للكسر المولي للأحادي DBTM في البوليمر المشترك يساوي (0.07417) والتي تقابل القيمة (0.7) في خليط البلمرة .



شكل (٣-٣-٤-١): تطبيق طريقة FR للنظام DBTM/BA



شكل (٣-٣-٤-٢): علاقة الكسر المولي في خليط البلمرة والبوليمر المشترك

٣-٣-٥ دراسة البلمرة المشتركة للأحادي DTBTI مع الأحادي MMA

تم تحـضير البوليمر المشترك للأحادي DTBTI مع الأحادي MMA عن طريق البلمـرة في المحلول باستخدام البنزين Benzene كمذيب وباستخدام مركب Benzoyl Peroxide كبادىء البلمرة ، وتم ترسيب البوليمر الناتج في الإيثر البترولي(Petrolium Ether 60-80 C^o) ، وتمـت إعادة تذويبه وترسيبه لتنقيته ، وتمت دراسـة سلوك الأحاديين في البلمرة وذلك بهدف حسـاب نسب الفعالية لكل منهما بتغيير نسب المتفاعلات عند نفس التركيز وتم إيقاف البلمرة عند تحول منخفض ≤10% وتم حساب محتوى البوليمر (f) بواسطة تقـدير نسبة القصدير كـدليل علـى محتواه من الأحادي DTBTI كما هو موضـح بالجـدول (٣-٣-٥-١) التالي :

Exp. No.	Sn%	M_1^a	F^b	m_1^c	f^d	Conversion[f] (Wt/Wt)%	Time (min)
1	5.1799	0.11	0.1111	0.0257	0.0257	9.92	60
2	7.171	0.15	0.1764	0.0383	0.0383	7.27	85
3	9.1583	0.20	0.25	0.0530	0.0529	5.94	108
4	10.661	0.25	0.3333	0.0656	0.0656	5.27	128

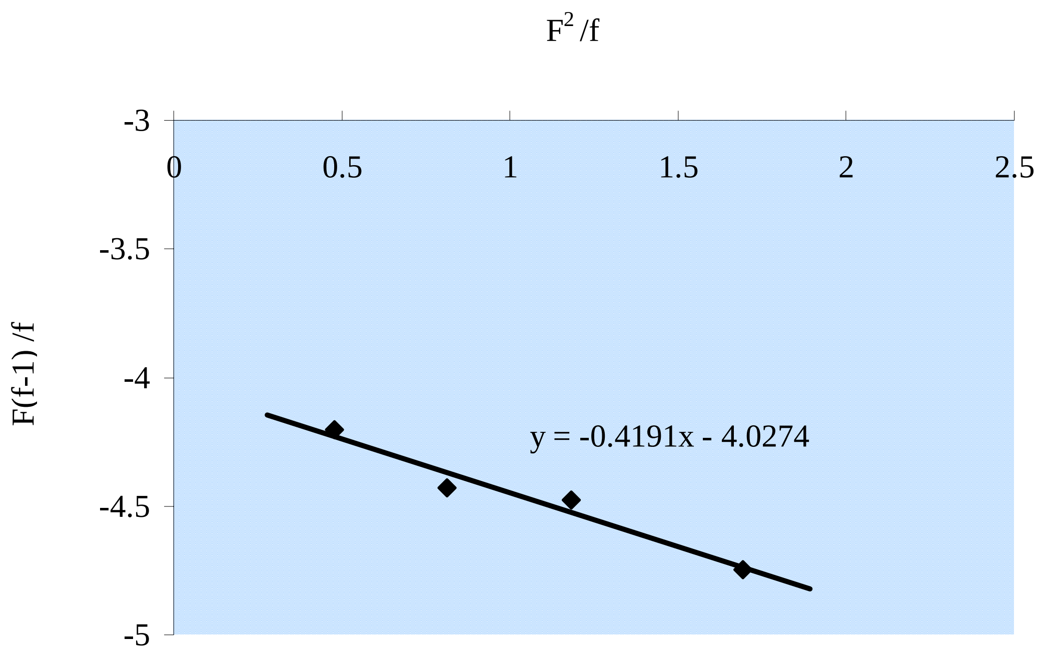
a : Mol fraction of DTBTI in reaction mixture.
b : Molar ratio of DTBTI to MMA in reaction mixture .
c: Mol fraction of DTBTI in copolymer.
d : Molar ratio of DTBTI to MMA in copolymer .
f : Overall conversion .

وتم تطبيق طريقة FR لحساب نسب الفعالية كما هو موضح بالجدول (٣-٣-٥-٢) التالي :

Exp. No.	Monomer ratio F= M_1 / M_2	M-Unit Ratio In copolymer	Parameters of FR Eq.	
			F^2/f	F/f(f-1)
1	0.1111	0.0257	0.4789	-4.2031
2	0.1674	0.0383	0.8124	-4.429
3	0.25	0.0529	1.1816	-4.4765
4	0.3333	0.0656	1.6932	-4.7468

Copolymerization Conditions : T=70 C^o , $[M]_{total}$=1.25 mol/l , initiator mol%=1.0 ,
Conversion ≤10% , Solvent = Benzene , Precipitant=Petroleum Ether 60-80 C^o.

ويبين الشكل(٣-٣-٥-١) رسم العلاقة بين F(f-1)/f على المحور الصادي و F^2/f على المحور السيني باستخدام طريقة FR ويتبين من قيم نسب الفعالية المبينة بالجدول (٣-٣-٥-٣) أن (r_1 = -0.4191) أي أنها ذات قيمة سالبة وحيث أن نسب الفعالية التي لها قيمة سالبة



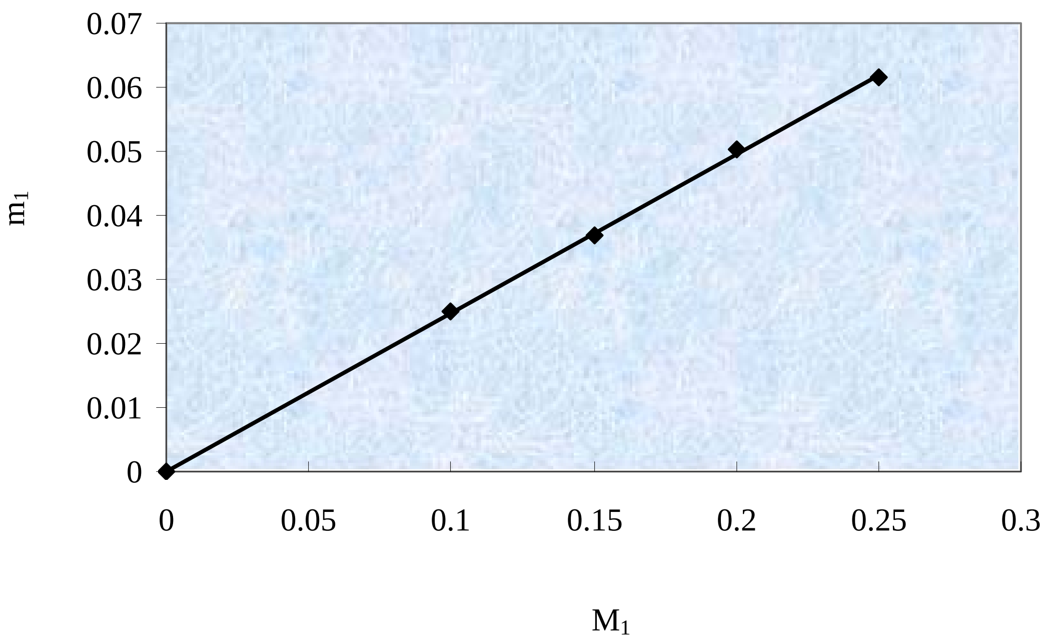
شكل (٣-٣-٥-١)

جدول (٣-٣-٥-٣): نسب الفعالية لنظام البلمرة DTBTI/MMA

r_1	r_2	r_1r_2
-0.4191	4.0274	---
Corrected to 0.0	4.0274	0.0

r_1= Reactivity Ratio of DTBTI , r_2= Reactivity Ratio of MMA

تصـحح إلى الصفر طـبقاً لمـا هو وارد في المــراجع [10,50,68-70] ويعني ذلـك أن الأحـادي DTBTI لا يكـون بولـيمراً متجانسـاً [2] أي أن (k_{11}= 0.0) ، ومـن حاصـل ضرب قيمتي نسب الفعالية التي تساوي صفراً فإن البوليمر المشترك الناتج سـيحوي بـوليمراً متجانساً من الأحـادي الأكثر نشاطاً وهو MMA [69] .



شـكل (٣-٣-٥-١)

ويبين الشكل (٣-٣-٥-١) أن أقصى قيمة للكسر المولي تم الوصول لها للأحادي DTBTI كانت (0.07) في البوليمر المشترك الناتج مقابل قيمة قدرها (0.25) في خليط البلمرة .

وتم التأكد من تكون البوليمر المشترك طيفياً باستخدام طيف الأشعة تحت الحمـراء (IR) ص (١٥٠) - لعينة بوليمر ناتجة من بلمرة 10% Mol من الأحادي DTBTI مـع 90% Mol من الأحادي MMA عند زمن بلمرة ٦٠ دقيقة وتحول (9.92%) - وذلك مـن اختفـاء حزمـة استطالة الرابطة (C=C) عند $1636\ cm^{-1}$ للأحادي MMA وعند $1630\ cm^{-1}$ للأحادي DTBTI .

يتبين كذلك من طيف الطنـين النـووي المغناطيسـي للبروتـون ^{1}HNMR المبـين ص (١٥٢،١٥١) اختفاء خطوط طيف البروتونات الفاينيلية في المدى δ=5.40-6.22 لكلا الأحـاديين (المـبين طيفيهما ص(١٢٣-١٦٩)) ويظهر في الطـيف اشـارات طـيفية فـي المـدى δ=0.80-1.60 تمثـل اشـارات مجـاميع البيوتيـل [63,72] ، ويظهـر طيـف البروتونـات المجـموعات الميثيلينية والميثينية عند δ=1.6 و δ=1.78 ، في حين تظهر إشارة طيفية عند δ=3.57 مميزة لمجموعة $(-OCH_3)$.

٣-٣-٦ دراسة البلمرة المشتركة للأحادي DTBTI مع ST

لقد تـم تحـضير البـوليمر المشـترك للأحـادي DTBTI مـع الأحـادي ST فـي المذيب(Benzene) ، وتم ترسيب البوليمر الناتج في الميثانول ، وتمت إعادة تذويبـه وترسـيبه لتنقيته وتمت دراسـة سلوك الأحاديين في البلمرة وذلك بهدف حسـاب نسب الفعالية لكل منهما بتغيير نسب المتفاعلات عند نفس التركيز ، وتم إيقاف البلمرة عند تحول منخفض ≤10% وتـم

حساب محتوى البوليمر (f) بواسطة تقدير نسبة القصدير كدليل على محتـواه مـن الأحـادي DTBTI كما هو موضـح بالجـدول (٣-٣-٦-١) التالي :

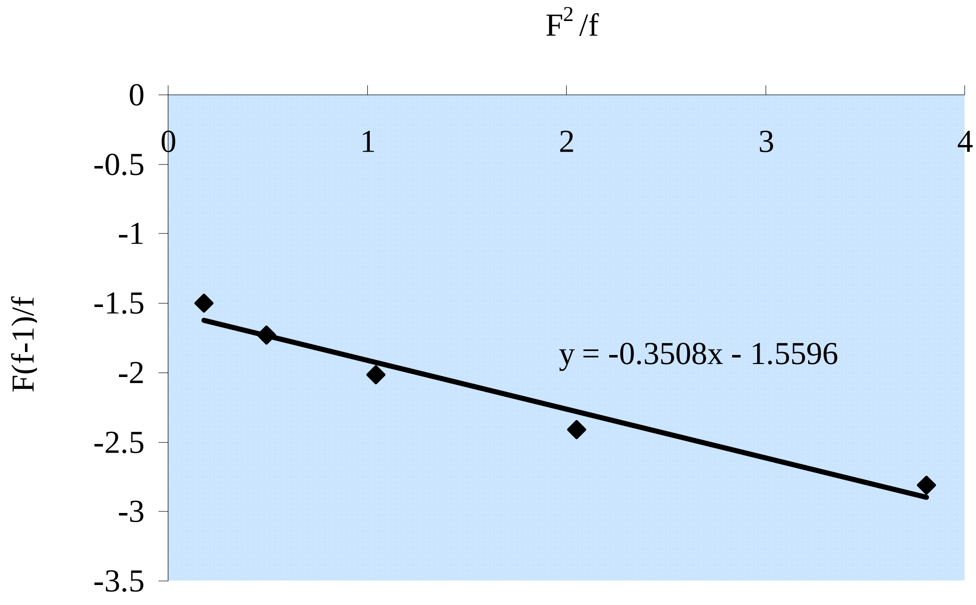
Exp. No.	Sn%	M_1[a]	F[b]	m_1[c]	f[d]	Conversion[f] (Wt/Wt)%	Time (min)
1	10.7284	0.1	0.1111	0.0645	0.0689	7.81	180
2	15.5377	0.2	0.25	0.1122	0.1264	9.07	270
3	18.2808	0.3	0.428	0.1492	0.1754	8.33	360
4	20.0289	0.4	0.667	0.1782	0.2169	6.62	420
5	21.5445	0.5	1	0.20795	0.2626	5.32	540

a : Mol fraction of DTBTI in reaction mixture , b : Molar ratio of DTBTI to ST in reaction mixture , c: Mol fraction of DTBTI in copolymer , d : Molar ratio of DTBTI to ST in copolymer , f : Overall conversion .

وتم حساب نسب الفعالية باستخدام طريقة FR و فقاً للجدول (٣-٣-٦-٢) التالي :

Exp. No.	Monomer ratio $F= M_1 / M_2$	M-Unit Ratio In copolymer	Parameters of FR Eq.	
			F^2/ f	F/f(f-1)
1	0.1111	0.0645	0.1787	-1.4987
2	0.25	0.1122	0.4943	-1.7273
3	0.428	0.1492	1.0446	-2.0127
4	0.667	0.1782	2.0516	-2.4088
5	1.0	0.2079	3.8088	-2.8088

Copolymerization Conditions : T=70 C^o , $[M]_{total}$=2.5 mol/l , initiator mol%=1.0 , Conversion ≤10% , Solvent = Benzene , Precipitant= Methanol.



شكل (٣-٣-٦-١)

ويبين الشكل (٣-٣-٦-١) رسم العلاقة بين F(f-1)/f على المحـور الصـادي و F^2/f على المحور السيني باستخدام طريقة FR ومنها تم الحصول على قيم نسب الفعالية للأحـاديين كما هو موضح بالجدول (٣-٣-٦-٣) التالي:

r_1	r_2	r_1r_2
-0.3508	1.5596	---
Corrected to 0.0	1.5596	0.0

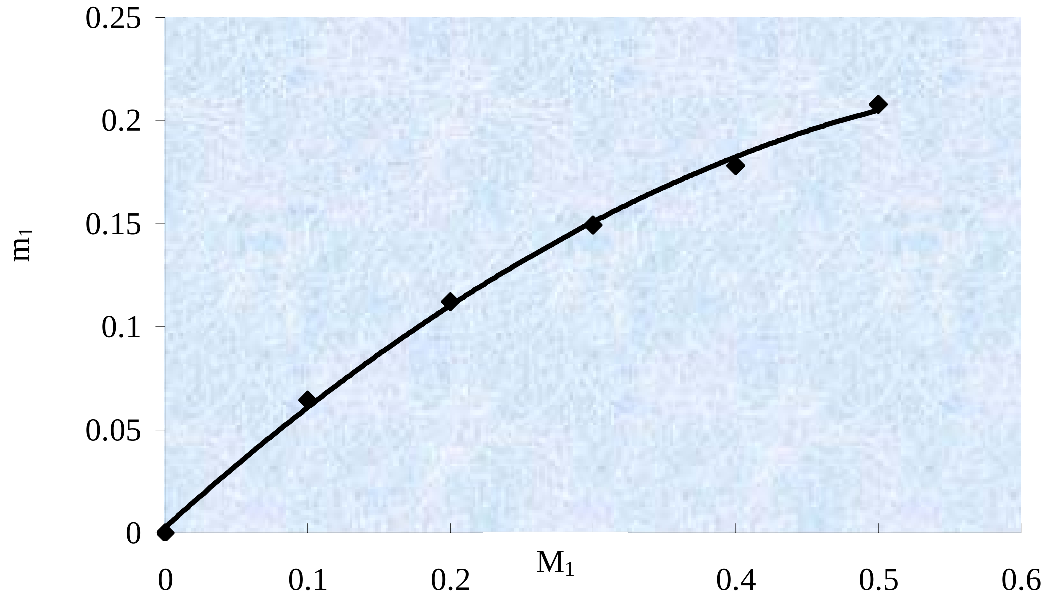
r_1= Reactivity Ratio of DTBTI , r_2= Reactivity Ratio of ST

ويتضح من قيم نسب الفعالية المبينة في الجدول السابق أن r_1 = -0.3508 أي أنها ذات قيمة سالبة وحـيث أن نسـب الفعالية التي لها قيمة سالبة تصحح إلى الصفر طبقاً لما هو وارد فـي المراجع [10,50,68-70] ويعـني ذلـك أن الأحـادي DTBTI لا يكـون بـوليمـرا

متجـــانســـاً (DTBTI Does not Homopolymerize) أي أن (k_{11}= 0.0) ومـــن حـاصل ضرب قيمتي نسب الفعالية التي تساوي صفراً فإن البوليمر المشترك الناتج يحـــوي بـوليمراً متجانساً من الأحــادي الأكثر نشاطاً الأحادي ST [1,2] .

وتم التأكد من تكون البوليمر المشترك في نظام DTBTI/ST من طيـف الأشـعة تحـت الحمراء الموضح ص(١٥٣) بعد زمن بلمرة ٣ ساعات وعند تحول (7.81%) (لعـينة بـوليمر مشترك ناتج من خليط بلمرة يحوي 10% mol من DTBTI و 90% mol ST) وذلك من اختفاء حزمة استطالة الرابطة (C=C) التي تكون عند حوالي 1640 cm^{-1} للأحادي ST وعند حـوالي 1630 cm^{-1} للأحادي DTBTI مما يؤكد تكون البوليمر ، كما يظهر في الطيف حـزم اسـتطالة عند 1492,1452 cm^{-1}, 1637,11617 تمثل حزم استطالة للرابطة (C=C) في الحلقة الأروماتيـة للأحاديST وتظهر أيضاً حزم استطالة (C-H) في الحلقة عنـد 3025 ,3058 ,3080 cm^{-1} [61] وتظهر حـزم الاستطـــالة للـــرابطة (C-H) في المجـــموعة ($-CH-CH_2-$) عـــند حوالي 2924 cm^{-1} , 2900 , 2914 , 2848 و 2953 cm^{-1} وتتداخل حزم استطالة الروابط (C-H) في مجامـــيع البيوتيل في نفـس المـــواقع السابقة ، كما يبين طيف ^{1}HNMR المـبين ص (١٥٥،١٥٤) لنفس العينة اختفاء البروتونات الفاينيليـة للأحـادي DTBTI عنـد δ=5.51 و δ=6.18 ، كذلك اختفاء البروتونات الفاينلية في المدى δ=5.49-6.04 للأحادي ST مما يدل علـى تكون البوليمر كما يظهر في طيف البروتون لنفس العينة ص (١٥٥) وجود خطوط طيف فـي المدى δ=0.80-1.53 تمثل خطوط طيف مجاميع البيوتيل وتظهر خطوط طيفيـة متعـددة عنـد حوالي δ=6.5 و حوالي δ=7.0 تمثل بروتونات الحلقة الأروماتية في ST الـداخل فـي تركيـب البوليمر .

ويبين الشكل (٣-٣-٦-٢) التالي أن أقصى قيمة للكسر المولي للأحادي DTBTI في البوليمر في البوليمر تساوي (0.208) عند كسر مولي في خليط البلمرة (0.5) .



شكل (٣-٣-٦-٢)

٣-٣-٧- دراسة البلمرة المشتركة للأحادي METBTF مع الأحادي MMA

لقد تم تحـضير البـوليمر المشـترك للأحـادي METBTF مـع الأحـادي MMA فـي المـذيب(Dimethyl Formamide (DMF)) بتركيـز قـدره 2.0 Mol/l وبتركيـز للبـادئ قـدره 2.0×10^{-2} Mol/l وتم ترسيب البوليمر الناتج في الميثـانول ، وتمـت دراسـة سلوك الأحاديين في البلمرة وذلك بهدف حسـاب نسب الفعاليـة لكـل منهمـا بتغييـر نسـب المتفاعلات عند نفس التركيز ، وتم إيقاف البلمرة عند تحول منخفض ، وتم حسـاب محتـوى البوليمر (f) من الأحـاديات بواسطـة تقدير نسبة القصدير ، ومن معرفة محتواه مـن الأحـادي METBTF يـتم حسـاب نسـب الفعاليـة وذلـك كمـا هـو موضـح

بالجدول(٣-٣-٧-١) ومن النتائج المتحصل يتم حساب نسب الفعالية باستخدام طريقة FR وفقاً للجدول (٣-٣-٧-٢) ، ويبين الشكل (٣-٣-٧-١) رسم العلاقة بين $F(f-1)/f$ على المحور الصادي و F^2/f على المحور السيني ومن الرسم يتم الحصول على قيم نسب الفعالية من الميل والقاطع كما هو موضح بالجدول (٣-٣-٧-٣) .

جدول (٣-٣-٧-١) : محتوى خليط التفاعل والبوليمر في نظام البلمرة METBTF/MMA

Exp. No.	Sn%	M_1[a]	F[b]	m_1[c]	f[d]	Conversion[f] (Wt/Wt)%	Time (min)
1	0.6529	0.1	0.1111	0.055	0.0056	7.24	25
2	1.1700	0.2	0.25	0.0101	0.0102	6.26	30
3	1.5078	0.3	0.428	0.0132	0.0134	7.84	40
4	2.1227	0.4	0.667	0.0189	0.0193	5.65	55
5	2.2389	0.5	1	0.0200	0.0204	3.96	65

a : Mol fraction of METBTF in reaction mixture , b : Molar ratio of METBTF to MMA in reaction mixture , c: Mol fraction of METBTF in copolymer , d : Molar ratio of METBTF to MMA in copolymer , f : Overall conversion .

جدول (٣-٣-٧-٢) : تطبيق طريقة FR في نظام البلمرة METBTF/MMA

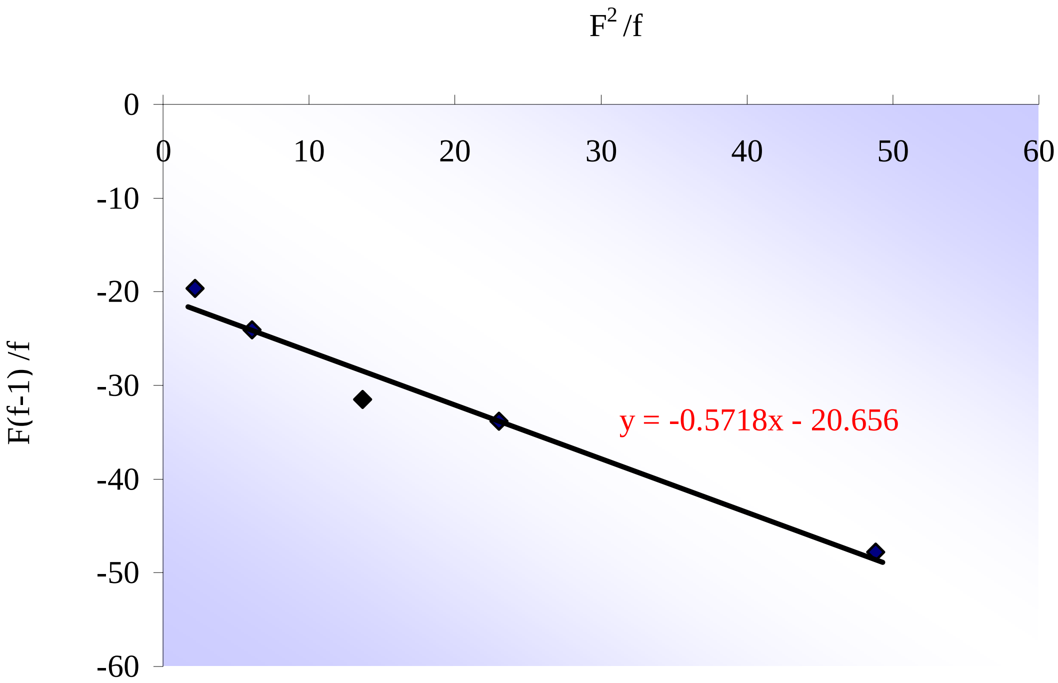
Exp. No.	Monomer ratio $F= M_1 / M_2$	M-Unit Ratio In copolymer	Parameters of FR Eq.	
			F^2/ f	F/f(f-1)
1	0.1111	0.0056	2.1960	-19.654
2	0.25	0.0103	6.0860	-24.094
3	0.428	0.0134	13.6642	-31.498
4	0.667	0.0193	23.0147	-33.838
5	1.0	0.0209	48.8220	-47.822

Copolymerization Conditions : T=70 C^o , $[M]_{total}$=2.0 mol/l , Initiator mol%=1.0 , Conversion ≤10% , Solvent = DMF , Precipitant= Methanol.

جدول (٣-٣-٧-٢) : قيمتي نسب الفعالية في نظام البلمرة METBTF/MMA

r_1	r_2	r_1r_2
-0.5718	20.656	---
Corrected to 0.0	20.656	0.0

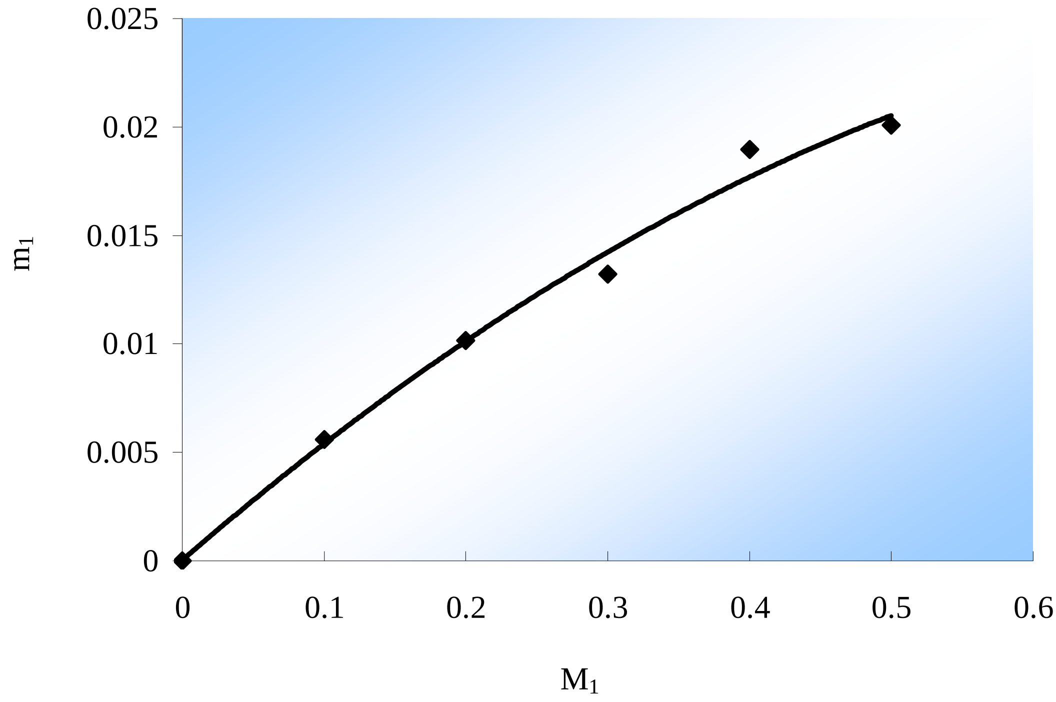
r_1= Reactivity Ratio of METBTF , r_2=Reactivity Ratio of MMA



شكل (٣-٣-٧-١)

فمن قيم نسب الفعالية المبينة في الجدول (٣-٣-٧-٣) نجد أن $r_1 = -0.5718$ أي أنها ذات قيمة سالبة وحيث أن نسب الفعالية التي لها قيمة سالبة تصحح إلى الصفر طبقاً لما هو وارد في المراجع [10,50,68-70] ويعني ذلك أن الأحادي METBTF لا يكون بوليمراً متجانساً (METBTF Does Not Homopolymerize) ، أي أن $(k_{11}= 0.0)$ ومن حاصل ضرب قيمتي نسب الفعالية التي تساوي صفراً فإن البوليمر المشترك الناتج بشكل

عام يحـوي بوليمـراً متجـانساً من الأحـادي الأكثر نشاطاً الأحادي MMA [2] مـع دخول وحدات ضئيلة جداً من الأحادي METBTF بين وحدات الأحادي MMA المتكـررة ، ويبين الشـكل (٣-٣-٧-٢) أن أقصى قيمة للكسر المولي للأحادي METBTF تم الوصـول إليها في البوليمر تساوي(0.02) عند كسر مولي في خليط البلمرة قيمتـه(0.5) أي أن البـوليمر المشترك الناتج يحوي بوليمراً متجانساً من الأحادي MMA .



شكل (٣-٣-٧-٢)

وتم التأكد من تكون البوليمر المشترك طيفياً باستخدام طيف الأشعة تحـت الحمـراء (IR) ص (١٥٦) لعينة بوليمر ناتجة من بلمـرة 10% mol من الأحـادي METBTF مـع 90% mol من الأحادي MMA عند زمن بلمرة ٢٥ دقيقة وتحول (7.24%) وذلك مـن اختفـاء حزمة استطالة الرابطة (C=C) عند 1636 cm^{-1} للأحادي MMA وعنـد 1657 cm^{-1} للأحـادي

METBTF ، و يتبين من طيف الطنين النووي المغناطيسي للبروتون $^{1}HNMR$ المبين ص (١٥٧-١٥٨) اختفاء خطوط طيف البروتونات الفاينيلية في المدى δ=5.40-6.8 لكلا الأحاديين (المبين طيفيهما ص(١٢٧-١٦٩)) ويظهر في الطيف اشارات طيفية في المدى δ=0.80-1.39 تمثل اشارات مجاميع البيوتيل ويتداخل معها في هذا الموقع من الطيف بروتونات المجموعة ($-CH_2$) ، في حين تظهر إشارة عند δ=1.77 تمثل مجموعة ($-CH$) كما تظهر إشارة طيفية عند δ=3.56 والمميزة لمجموعة $-OCH_3$ [57,61,72].

٣-٣-٩ دراسة البلمرة المشتركة للأحادي METBTF مع الأحادي ST

لقد تم تحضير البوليمر المشترك للأحادي METBTF (M_1) مع الأحادي ST (M_2) في المذيب (Dimethyl Formamide (DMF)) بتركيز قدره 2.0 Mol/l وبتركيز للبادىء قدره 2.0×10^{-2} Mol/l ، وتم ترسيب البوليمر الناتج في الميثانول وتمت دراسة سلوك الأحاديين في البلمرة وذلك بهدف حساب نسب الفعالية لكل منهما بتغيير نسب المتفاعلات عند نفس التركيز وتم إيقاف البلمرة عند تحول منخفض وتم حساب محتوى البوليمر (f) من الأحاديات بواسطة تقدير نسبة القصدير بالحرق [55] ومن معرفة محتواه من الأحادي METBTF يتم حساب نسب الفعالية وذلك كما هو موضح بالجدول(٣-٣-٨-١) ، ومن النتائج التي تم الحصول عليها تم التطبيق في طريقة FR لحساب نسب الفعالية كما هو موضح بالجدول (٣-٣-٨-٢) ، ثم رسم العلاقة بين F(f-1)/f على المحور الصادي و F^2/f على المحور السيني كما هو موضح بالشكل (٣-٣-٨-١) ومن الرسم حصلنا من الرسم على قيمتي نسب الفعالية من الميل والقاطع والمبينة بالجدول (٣-٣-٨-٣) .

جدول (٣-٣-٨-٣) : قيم نسب الفعالية لنظام البلمرة METBTF/ST

r_1	r_2	r_1r_2
-0.6009	1.7818	---
Corrected to 0.0	1.7818	0.0

جدول (٣-٣-٨-١) : محتوى خليط التفاعل والبوليمر لنظام البلمرة METBTF/ST

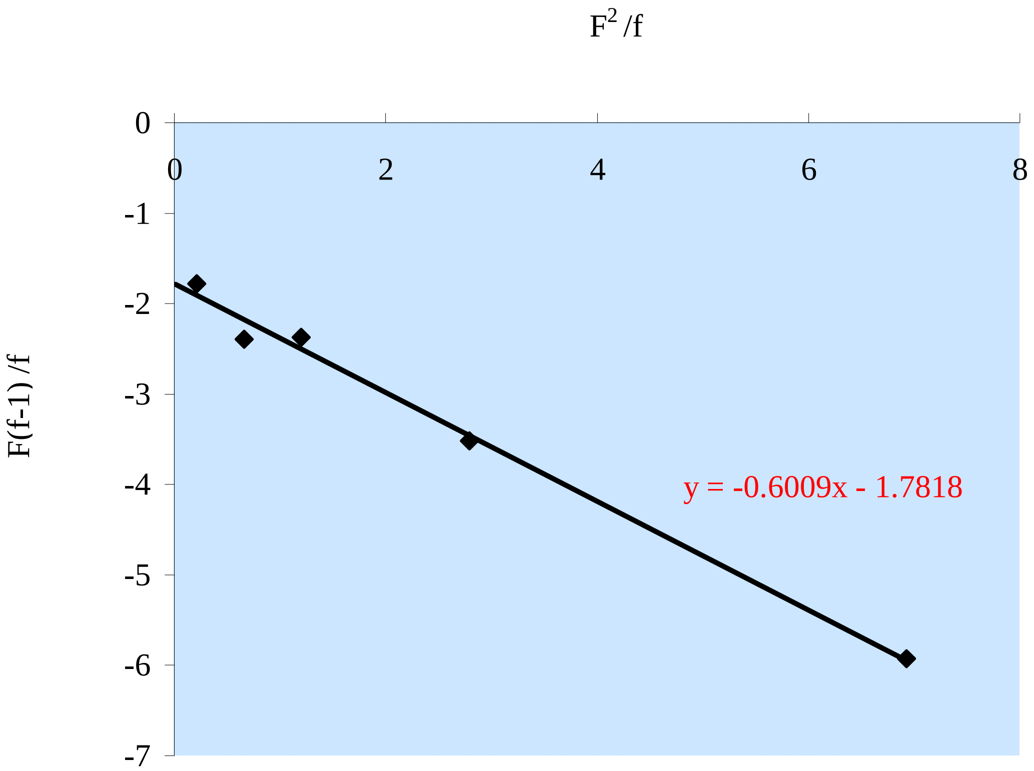
Exp. No.	Sn%	M_1^a	F^b	m_1^c	f^d	Conversion^f (Wt/Wt)%	Time (min)
1	5.4975	0.1	0.1111	0.0554	0.0587	8.59	180
2	8.0513	0.2	0.25	0.0864	0.0945	6.39	220
3	11.3401	0.3	0.428	0.1326	0.1528	3.39	260
4	11.6622	0.4	0.667	0.1375	0.1595	1.42	300
5	10.9171	0.5	1	0.1262	0.1444	0.43	340

a : Mol fraction of METBTF in reaction mixture, b : Molar ratio of METBTF to ST in reaction mixture , c: Mol fraction of METBTF in copolymer , d : Molar ratio of METBTF to ST in copolymer , f : Overall conversion .

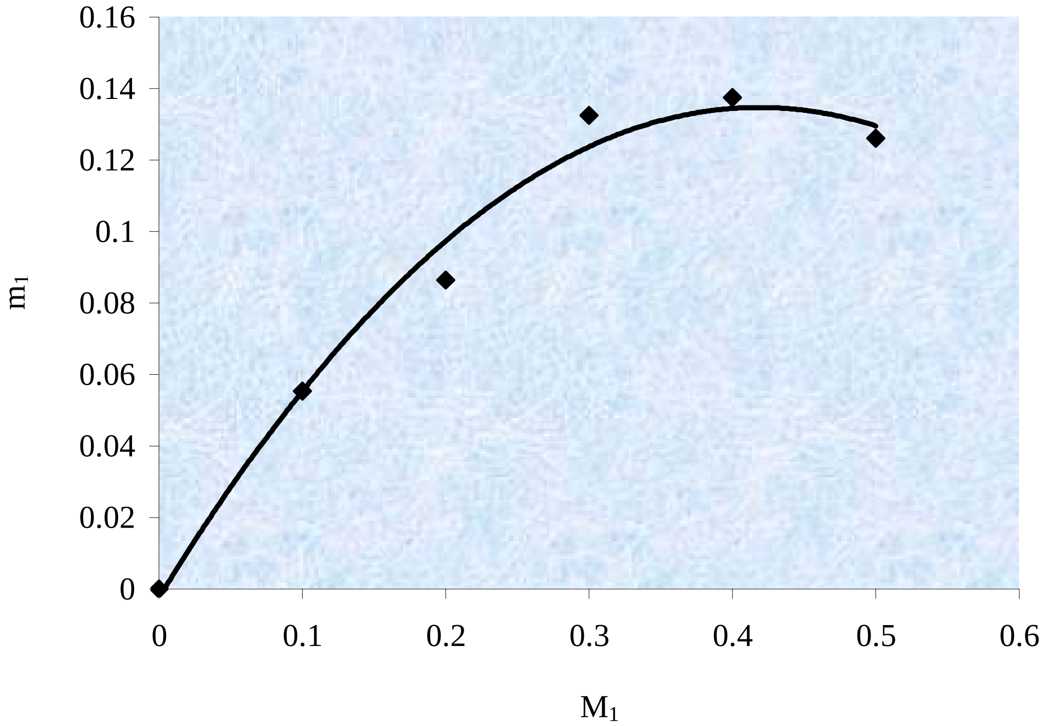
جدول (٣-٣-٨-٢) : تطبيق طريقة FR لنظام البلمرة METBTF/ST

Exp. No.	Monomer ratio F= M_1 / M_2	M-Unit Ratio In copolymer	Parameters of FR Eq.	
			F^2/ f	F/f(f-1)
1	0.1111	0.0587	0.2103	-1.7821
2	0.25	0.0945	0.6612	-2.3946
3	0.428	0.1528	1.1988	-2.3729
4	0.667	0.1595	2.7901	-3.5161
5	1.0	0.1444	6.9269	-5.9269

Copolymerization conditions : T=70 C^o , $[M]_{total}$=2.0 mol/l , initiator mol%=1.0 , , Conversion ≤10% , Solvent = DMF , Precipitant= Methanol.



شكل(٣-٣-٨-١)



شكل (٣-٣-٨-٢)

فمن قيم نسب الفعالية المبينة في الجدول (٣-٣-٨-٣) نجد أن $r_1 = -0.6009$ أي أنها ذات قيمة سالبة وحـيث أن نسـب الفعالية التي لها قيمة سالبة تصحح إلى الصفر طبقاً لما هو وارد في المراجع [10,50,68-70] ، ويعــني ذلـك أن الأحـــادي METBTF لا يكـــون بوليمـراً متجـانسـاً (METBTF Does Not Homopolymerize) أي أن (k_{11}= 0.0) ، ومـن حاصل ضرب قيمتي نسب الفعالية التي تساوي صفراً فإن البوليمر المشـترك النـاتج يحـوي بوليمـراً متجـانساً من الأحـــادي الأكثر نشاطاً الأحادي ST [2] .

ويبين الشكل (٣-٣-٨-٢) أن أقصى قيمة للكسر المولي للأحادي METBTF تم الوصول إليها في البوليمر تساوي(0.137) عند كسر مولي في خليط البلمـرة قيمتـه (0.5) أي أن البـوليمر المشترك الناتج يحوي بوليمراً متجانساً من الأحادي ST .

وتم التأكد من تكون البوليمر المشترك طيفياً باستخدام طيف الأشعة تحت الحمـراء (IR) ص (١٥٩) لعينة بوليمر ناتجة من بلمرة mol 10% من الأحادي METBTF مـع 90% mol من الأحادي ST عند زمن بلمرة ٣ساعات وتحول (8.59%) وذلك من اختفاء حزمـة اسـتطالة الرابطة (C=C) عند حوالي 1640 cm^{-1} للأحادي ST وعند 1657 cm^{-1} للأحـادي METBTF ، ويظهر في الطيف حزمتي استطالة الرابطة (C=O) عند 1731cm^{-1} وعنـد 1651cm^{-1} ، كمـا تظهر حزم استطالة الرابطة (C=C) في الحلقة الأروماتية عند 1452,1492,1582,1601cm^{-1} كما تظهر خمس حزم استطالة في المدى 2849-3081cm^{-1} تمثل حزم استطالة الروابط (C-H).

ويتبين من طيف ^{1}HNMR المبين ص (١٦٠-١٦١) لنفس العينة اختفاء البروتونات الفاينيلية للأحادي DTBTI عند δ=5.51 و δ=6.18 ، كذلك اختفاء البروتونات الفـاينلية فـي المـدى δ=5.49-6.04 للأحـادي ST والمبين طيفيهما (١٢٧-١٧١) مما يدل على تكون البوليمر كمـا يظهر في طيف البروتون لنفس العينة ص (١٦١) وجود خطوط طيف في المدى δ=0.87-1.41

تمثل خطوط طيف مجاميع البيوتيل وتظهر خطوط طيفية متعددة عند حـوالي δ=6.5 و حـوالي δ=7.0 تمثل بروتونات الحلقة الأروماتية في ST الداخـل في تركيب البوليمر .

٣-٩-٣ دراسـة البلمـرة المشـتركة للأحادي DTBTC مـع الأحـادي VI

لقد تم تحـضير البوليمر المشترك للأحادي DTBTC مع الأحادي VI فـي المـذيبDMF بتركيز قدره 2.5 mol/l وبتركيز للبادىء (AIBN) قدره 1.5×10^{-2} Mol/l وتم ترسيب البوليمر الناتج في الأسيتون وتمت تنقيته بالغسل عدة مرات بالمادة المرسبة، ثم تمت دراسـة سـلوك الأحاديين في البلمرة وذلك بهدف حسـاب نسب الفعالية لكل منهما بتغيير نسب المتفاعلات عند نفس التركيز وتم إيقاف البلمرة عند تحول منخفض ≤14% وتم حساب محتـوى البـوليمر (f) بواسطة التحليل العنصري باستخدام نسبة النيتروجين [50,73] كدليل على محتواه من الأحادي VI كما هو موضـح بالجدول (٣-٣-٩-١) التالي :

Exp. No.	N%	M_1[a]	F[b]	m_1[c]	f[d]	Conversion[f] (Wt/Wt)%	Time (min)
1	21.60	0.1	0.11	0.048	0.05	9.63	60
2	16.34	0.2	0.25	0.099	0.11	6.91	122
3	13.29	0.3	0.43	0.14	0.16	9.98	156
4	9.75	0.4	0.67	0.21	0.27	11.5	229
5	8.18	0.5	1.0	0.25	0.35	13	270

a : Mol fraction of DTBTC in reaction mixture , b : Molar ratio of DTBTC to VI in reaction mixture , c: Mol fraction of DTBTC in copolymer, d : Molar ratio of DTBTC to VI in copolymer , f : Overall conversion

وتم حساب نسب الفعالية باستخدام طريقة F.R وفقاً للجدول (٣-٣-٩-٣)التالي :

Exp. No.	Monomer ratio $F= M_1 / M_2$	M-Unit Ratio In copolymer	Parameters of FR Eq.	
			F^2/ f	F/f(f-1)
1	0.11	0.05	0.24	-2.09
2	0.25	0.11	0.57	-2.02
3	0.43	0.16	1.16	-2.26
4	0.67	0.27	1.66	-181
5	1.0	0.35	2.86	-1.86

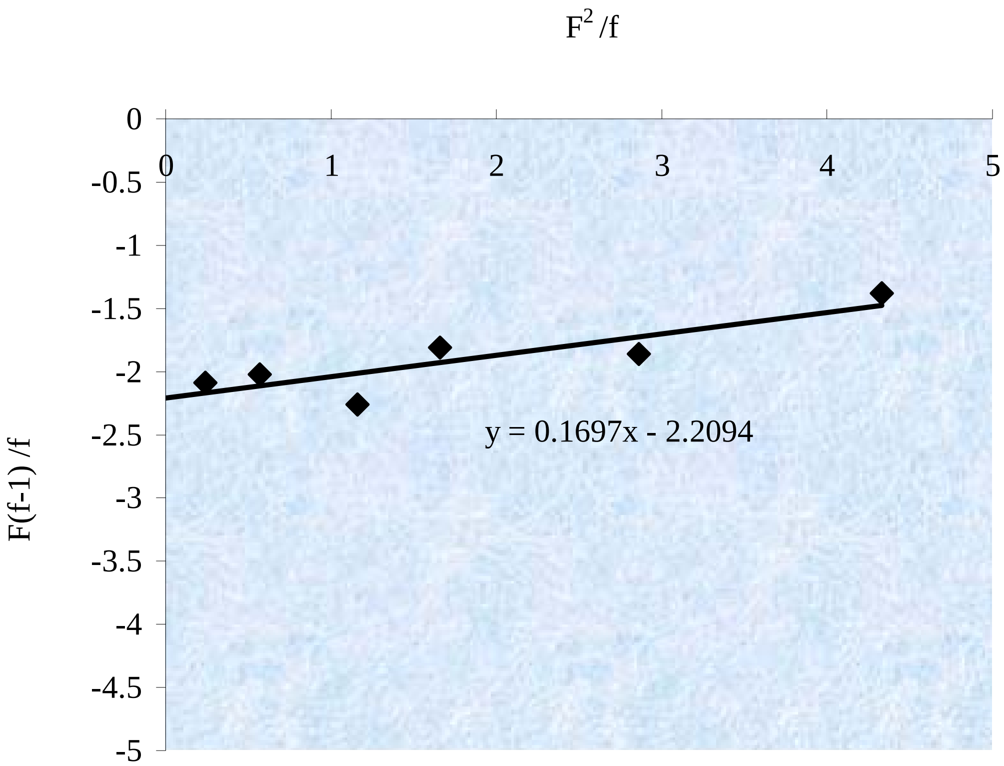
Copolymerization conditions : T=70 C^o , $[M]_{total}$=2.5 mol/l , initiator wt=10 mg ,
Conversion ≤11% , Solvent = DMF , Precipitant=Aceton.

ويبين الشكل(٣-٣-٩-١) رسم العلاقة بين F(f-1)/f على المحور الصادي و F^2/f على المحور السيني باستخدام طريقة FR حيث تم الحصول على قيم نسب الفعالية للأحاديين كما هو موضح بالجدول (٣-٣-٩-٣)التـالي:

r_1	r_2	r_1r_2
0.1697	2.2094	0.3749

ويتبين من حاصل ضرب قيم نسب الفعالية التي هـ ـي ($r_1 r_2$ = 0.3749) أن البلمـ رة المشتركة للأحاديين تسلك سلوكاً يميل إلى تكوين بوليمراً متناوباً وذلك لاقتراب حاصل ضـ ر ب قيمتيهما يقترب من الصفر[1] ، ومن قيمتي r_1 و r_2 حيث r_1= 0.1697 فإن جـ ذر الأحـ ادي

DTBTC يفضل إضافة وحدات من الأحادي VIA ، في حين أن $r_2 = 2.2094$ تعني تفضيل جذر الأحادي VIA لإضافة وحدات من نفس نوعه [65] .



شكل (٣-٣-٩-١)

ويتبين من دراسة طيف الأشعة تحت الحمـراء IR ص(١٦٢) لعينـة بـوليمر مشـترك محضرة من بلمرة Mol 10% من الأحادي DTBTC مع Mol 90% من الأحادي VI عند تحول 11.23% اختفاء حزمة استطالة رابطتي (C=C) عند $1563\ cm^{-1}$ للأحادي DTBTC ص (١٢٩) ، وعند $1648\ cm^{-1}$ للأحادي VI ص(١٦٣)مما يدل على تكون البوليمر المشترك[61] .

الفصل الرابع

المـــــــلاحق

REFERENCES   المـراجـع :

1- G. Odian, *Principles of Polymerization* ,3rd Edition , John wiley & Sons Inc., New York , 1995.

2- J.Kenneth , *Practical Macromolecular Organic Chemistry* , 3rd Edition , Harwood Academic Publishers ., New York ,1984 .

3- P.J. Flory ,. *Principles of Polymer Chemistry* , Cornell University Press , Ithaca 1953 .

4- P.C.Painter , M.M.Coleman , *Fundimentals of Polymer Science* , Technomic Publishing Inc , Lancaster, 1997 .

5-G.Moad , D.H.Solomon , *The Chemistry of Free Radical Polymerization* , Pergman Press , New York , 1995 .

6-S.L.Rosen., *Fundimental Principles of Polymeric Matrials* , John Willey & Sons Inc., New York , 1993 .

7-E.A Collins, J.Bares,and F.W. Billmeyer,*Experiments in polymer science* , John Wiley & Sons Inc., New York ,1973.

8-J.M.G.Cowie , *Polymers:Chemistry and Physics of Modern Materials* , Intertext book , London , 1973 .

9-T. Alfer , J.J. Boher ,H .Mark , *Copolymerization* , Intrescience , New York , 1952 .

10- M. Fineman and S. D. Ross, *J. Polym. Sci.*, **5** , 259 (1950) .

11- F. Billmeyer, *Textbook of Polymer Science* , 3rd Edition , John Wiley & Sons Inc,New York , 1984.

12-J. Brandup ,E.H.Immergut and E.Grulk , *Polymer Handbook*, 4th edition , John Wiley, New York ,1999 .

13- A. F. Shaaban, M. M. Arief, A.A.Mahmoud , N. N. Messiha, *Acta Polym* ., **38** , 492 (1987) .

14- A. F. Shaaban , M . M . Arief, A. A. Mahmoud , N. N. Messiha , *Polymer* , **28** ,1423 (1987) .

15- C.J.Evans , and P.J . Smith , *J. Oil col .chem . Assoc* ., **58** , 160 (1975).

16- A.W . Sheldon , *J.Paint Technol* .,**47** , 54 (1975).

17- B.A.Richardson , *Tin and it's uses* ., **64** , 5 (1964).

18- A.S.Mufti , R.C.Pollar , *Science & Industry (Karachi)* , **4** , 157 (1966).

19- J.A.Monternano and E.J.Dyckman , *J.Paint .Technol.*,**47** , 59 (1975) .

20- N.N.Messiha , *Polymer*.,**22** , 807 (1981).

21- H.C.Hsu , and S.T . Chang , *Forest products Industries* . , **10** (1) , 95 (1991).

22 - F. R. Mayo and F. M . Lewis , *J. Am. Chem. Soc*., **66**, 1594 (1944).

23- T. Kelen and F. Tudos, *J. Macromol. Sci. Chem*., **A9**, 1 (1975) .

24- F. Tudos, T. Kelen, T.Foldes- Berezsnich, and B. Turcsanyi, *J. Macromol. Sci. Chem*., **A10**, 1513 (1976) .

25- M. A. Dube, R. A. Sanayei, A. Penlidis, K. F. O'Driscoll, and P. M. Reilly, *J. Polym. Sci*., Polym Chem., **29**, 703 (1991) .

26-P. W. Tidwel and G.A. Mortimer, *J.Polym.Sci* ., Polym Chem. , **3** ,369(1965).

27- C. A. Barson and D. R. Fenn, *Eur. Polym. J*., **25**, 719 (1989) .

28-R.V.Subramanian , B.K.Garg , and J.Corredor , *Amer.Chem.Soc*., Division of Organic Coating , And Plastic Chemistry ., **173rd** .Meeting 37(1),77(1977).

29- N. A. Ghanem , N. N. Messiha , N .E. Ikaldious , and A. F. Shaaban , *Eur . Polym. J*., **15** , 823 (1979) .

30- N. A. Ghanem , N. N. Messiha , N .E. Ikaldious , and A. F. Shaaban , *Eur . Polym. J*., **16** , 339 (1980) .

31-N. A. Ghanem , N. N. Messiha , N. E . lkaldious, and A . F. Shaaban , *J. Appl . Polymer. Sci* ., **26**, 97 (1981) .

32- N. A. Ghanem , N. N. Messiha , N. E . lkaldious, and A . F. Shaaban , J, Appl . Polymer. Sci ., **29**, 509 (1984) .

33- N. N.Messiha , and N. A . Ghanem , *Polymer*., **22** , 807 (1981) .

34- S. S. AL – Diab , H . Kyusuh , J. E. Mark , and H. Zimmer , *J. Polym. Sci* ., Polym Chem., **28** , 299 (1990) .

35- S. S. AL – Diab , phD. Thesis , University of Cincinnati (1982).

36- A. F. Shaaban, M. M. Azab and N. N. Messiha, *J.Angew Andte Makromolek. Chem*., **169** ,59 (1989).

37- M. M. Azab**,** *J.Appl.Polym.Sci*., **51**, 1937 (1994)**.**

38- D. Mohan, G. Radhakrishnan, S. Rajadurai, and K. T. Joseph, *J. Polym. Sci*., Polym. Lett., **28**, 307 (1990) .

39- B. Subrahmanyam, S. D. Baruah, M. Rahman, J. N. Beruah, and N. N. Dass, *J. Ploym. Sci., Polym. Chem.,* **30**, 2273 (1992) .

40- T. Narasimhaswamy, S. C. Sumathi, and B. S. R. Reddy, *J. Polym. Sci*., Polym.

Chem., **30**, 2165 (1992) .

41- D. Zaldivar, C. Peniche, A. Bulay, and J. San Roman, *J. Polym. Sci*., Polym. Chem., **31**,625(1993) .

42- E. Yilmaz and Z. Kucukyavuz, *Polymer,* **34**, 145 (1993) .

43- D. J. T. Hill, L. Dong, and J.M. O'Donnell, *J. Polym. Sci*., Polym. Chem., **31**, 2951(1993) .

44- S. H. El-Hamouly, S. M. Hamza, and K. N. A. El-Nour, *Polym. Degrad. Stabil*., **40**, 305 (1993).

45- Y. Chen, Y. H. Chen, and J. H. Wang, *J. Polym. Res*.,**1**, 295 (1994) .

46- L. F. J. Noel, J. L. Van Altveer, M. D. F. Timmermans, and A. L. German, *J. Polym. Sci*., Polym. Chem., **32**, 2223(1994) .

47- A. S. Brar and S. Charan, *J. Polym. Sci*., Polym. Chem., **33**,109(1995) .

48- Q. Lin, M. Talukder, and C. U. Pittman, *J. Polym. Sci*., Polym. Chem., **33**, 2375 (1995) .

49- A. S. Brar and S. Charan, *Polymer*, **37**, 2451 (1996) .

50- C. P. R. Nair , M. Dona , N .E. Ikaldious , and K. N. Ninan , *Eur . Polym. J*., **35** , 1829 (1999) .

51- G. Martinez , M. Sanchez-Chavez, E.L. Madruga and C. Fernandez-Monereal , *Polymer,* **41**, 6021 (2000) .

52- N. Pekel , N.Sahiner , O.Guven , andZ.M.O . Rzaev , *Eur . Polym. J*., **37** , 2443 (2001) .

53-D.D.Perrin and W.L.F.Armareg , *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd edition , Pergamon Press , New York (1988).

54- M.H.Laurence and J.M.Christopher , *Experimental Organic Chemistry*,' Blackwell , London (1989).

55-H.Gilman and D.Rosenberg, *J.Am.Chem.Soc*.,**75** , 3592 ,(1953).

56-R.A.Cummins and P.Dunn , *Aust. J.chem*., **17** , 185 (1964).

57- N.S.Al-Muaikel , S.S.Al-Diab , and H.Z.Al-Kathlan , *J.King Saaud Univ.Sci(1)*., **12** , 25 (2000).

58-R.S.Stanely, J.Dannin and K.S.Tsou., *J.Polym.Sci*., **3** , 3199 (1965).

59- M.Kreisel , U.Garbatski , and H.K.David ., *J.Polym.Sci*.,**2** , 105 (1964).

60-M.M.Koton , T.M.Kiseleva , and F.S.Florinskii ., *J.Polym.Sci*., **52** , 237 (1961).

61- R.M.Silverstein,G.C.Bassler, and T.C. Morrill, *Spectrometric Identification of*

Organic Compound, , 4^{th} Edition , John Willy Sons Inc , New York (1981).

62- E.Pretsch , T.Clerc , J.Seible , and W.Simon , *Tables of Spectral Data For Structure Determination of Orgznic Compounds Springer* , , Berlin , England Ed ., (1983).

63-S.S.Al-Diab , H.K.Suh, J.E.Mark and H.Zimmer, *J.Polym.Sci*.,**28**,299(1990)

64-Y.Minora , T.Tadokoro , and Y.Susuki , *J.Polym.Sci* ., **5** ,2641 (1967).

65-C.S.Marvel , J.W.Johnson , JR .J.Economy, and G.P.Scott., *J.Polym.Sci* ., **12** ,437 (1957).

66-M. P. Stevens, *Polymer Chemistry*, Marcel Dekker Inc. , New York , 1981.

67-S.Pitchumani,C.R.Reddy , and S.Rajadurai, *J.Polym.Sci*.,**20** , 277 (1982).

68-J.M.Judge, and C.C.Price., *J.Polym.Sci*.,Vol.**XLI** , 435 (1959).

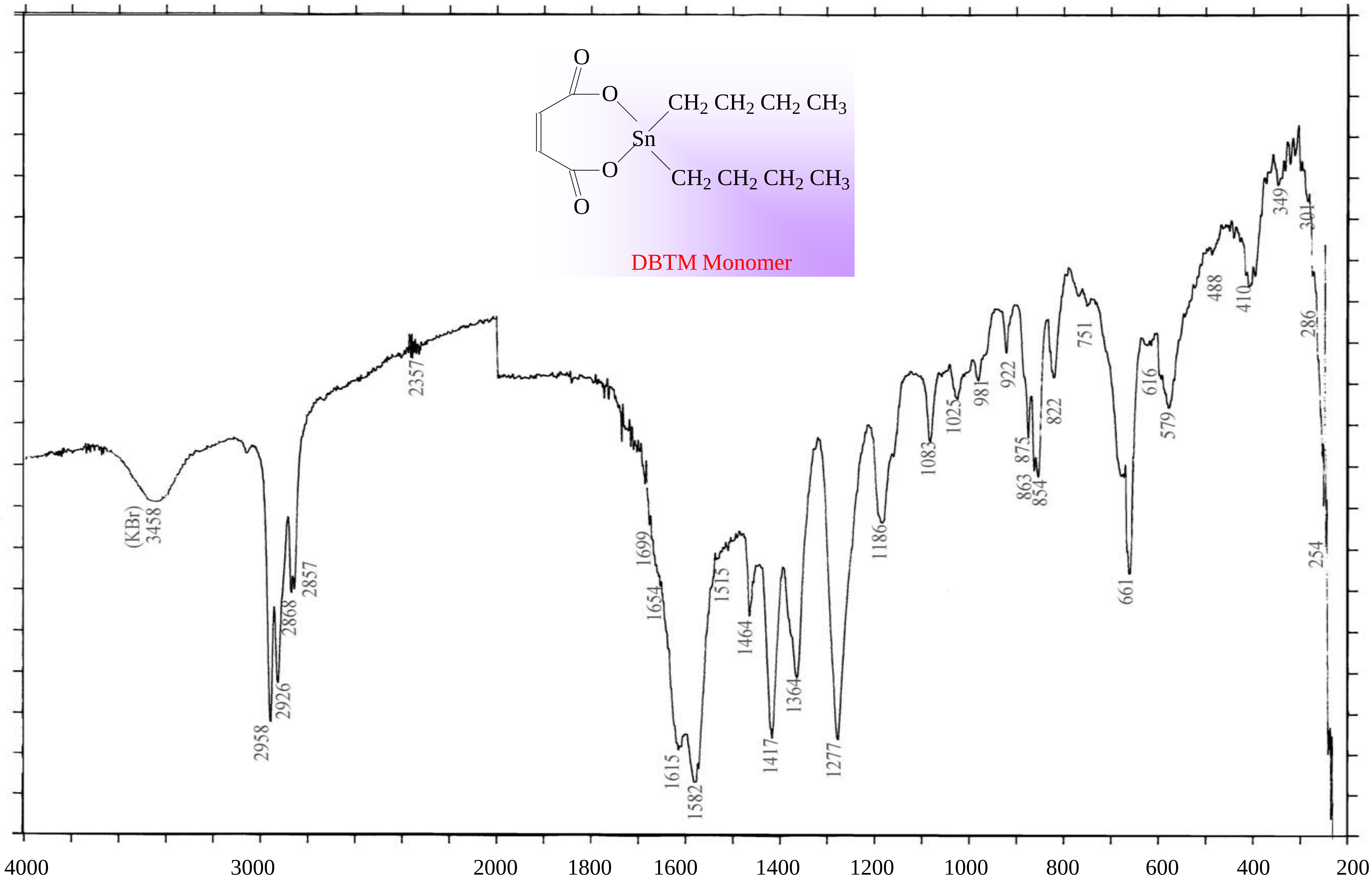
69-Z.Florjanczyk , W.Krawiec, and K.Such.., *J.Polym.Sci*., **28** , 795 (1990).

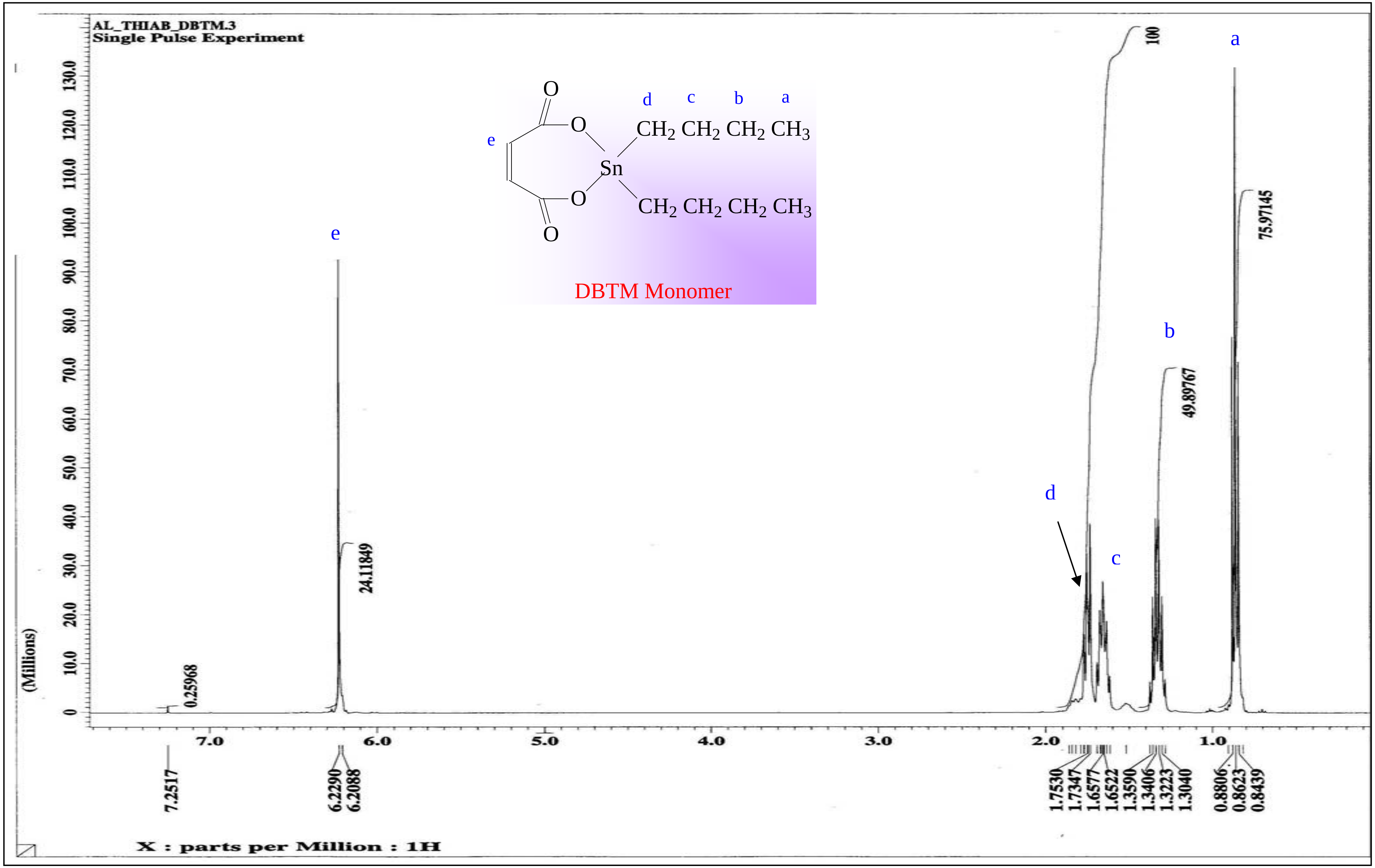
70-A.Miller, J.Szafko , and E.Turska., *J.Polym.Sci*., Polym.Chem.Ed., **15** , 51 (1977).

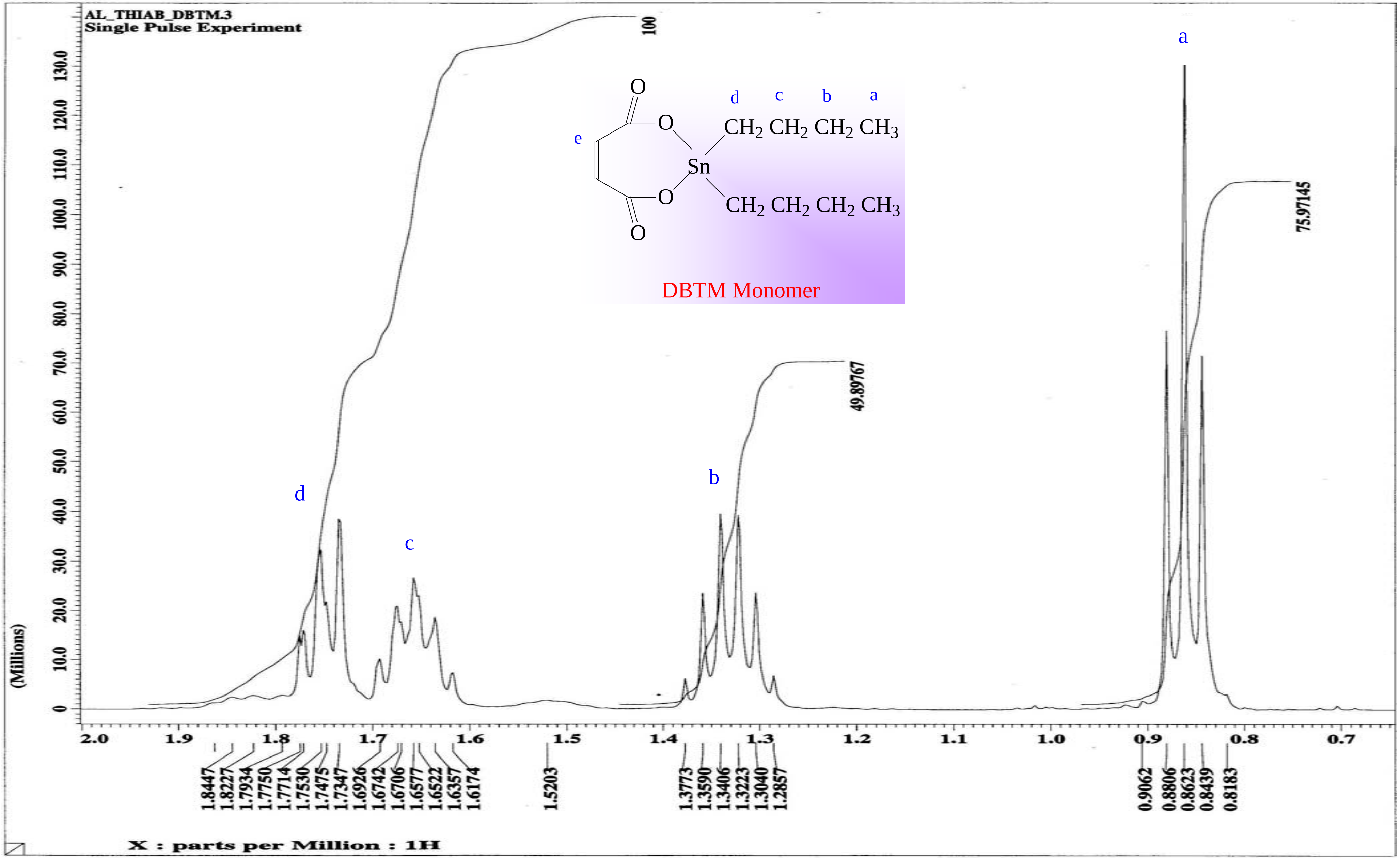
71-N.E . Ikladious and N.N. Messiha , J. Appl. Polym. Sci ., **29** , 509 (1984) .

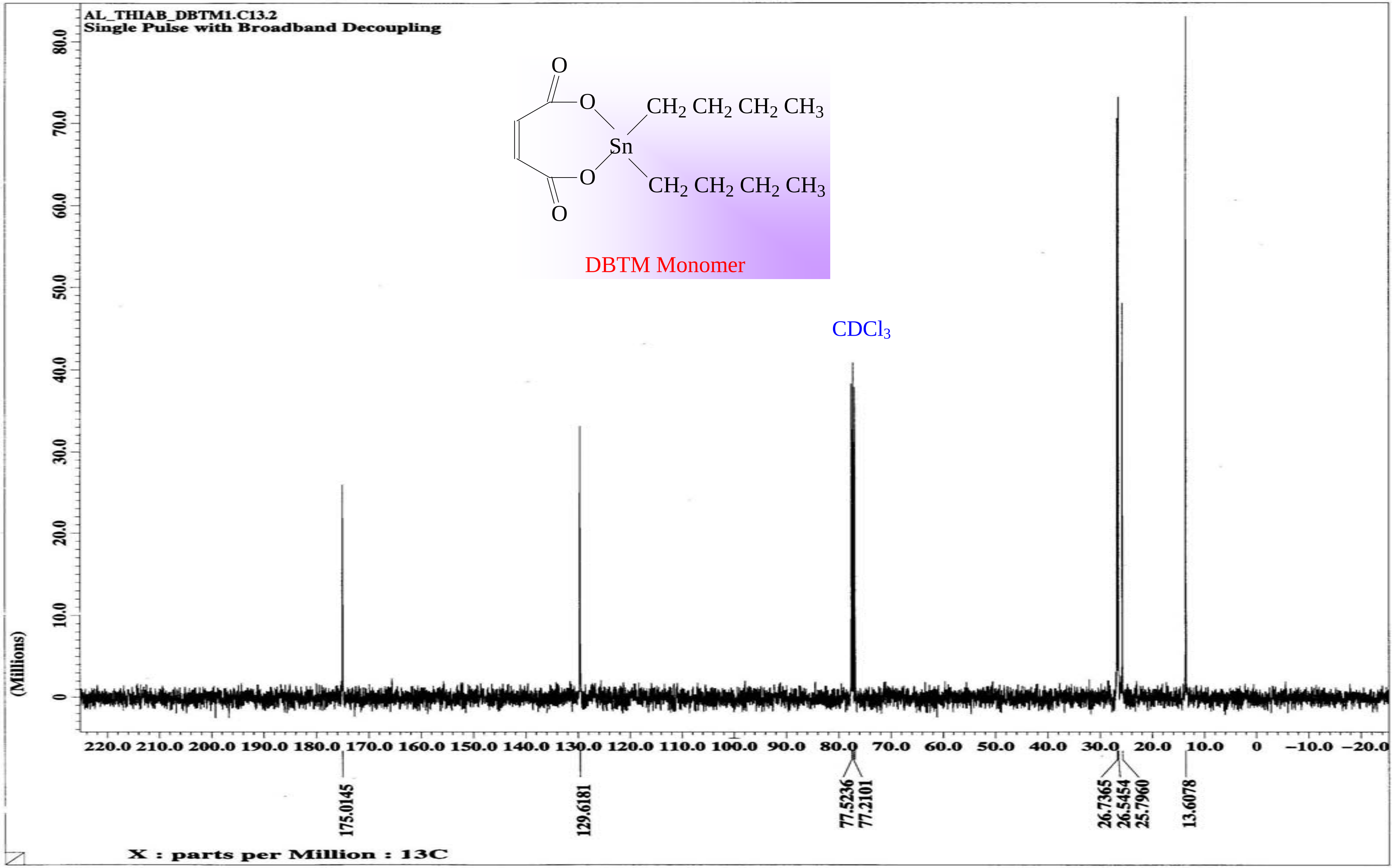
72-N.S.Al-Muaikel,Ph.D.Thesis,Deprtment of Chemistry ,University of King Saud ,(1999).

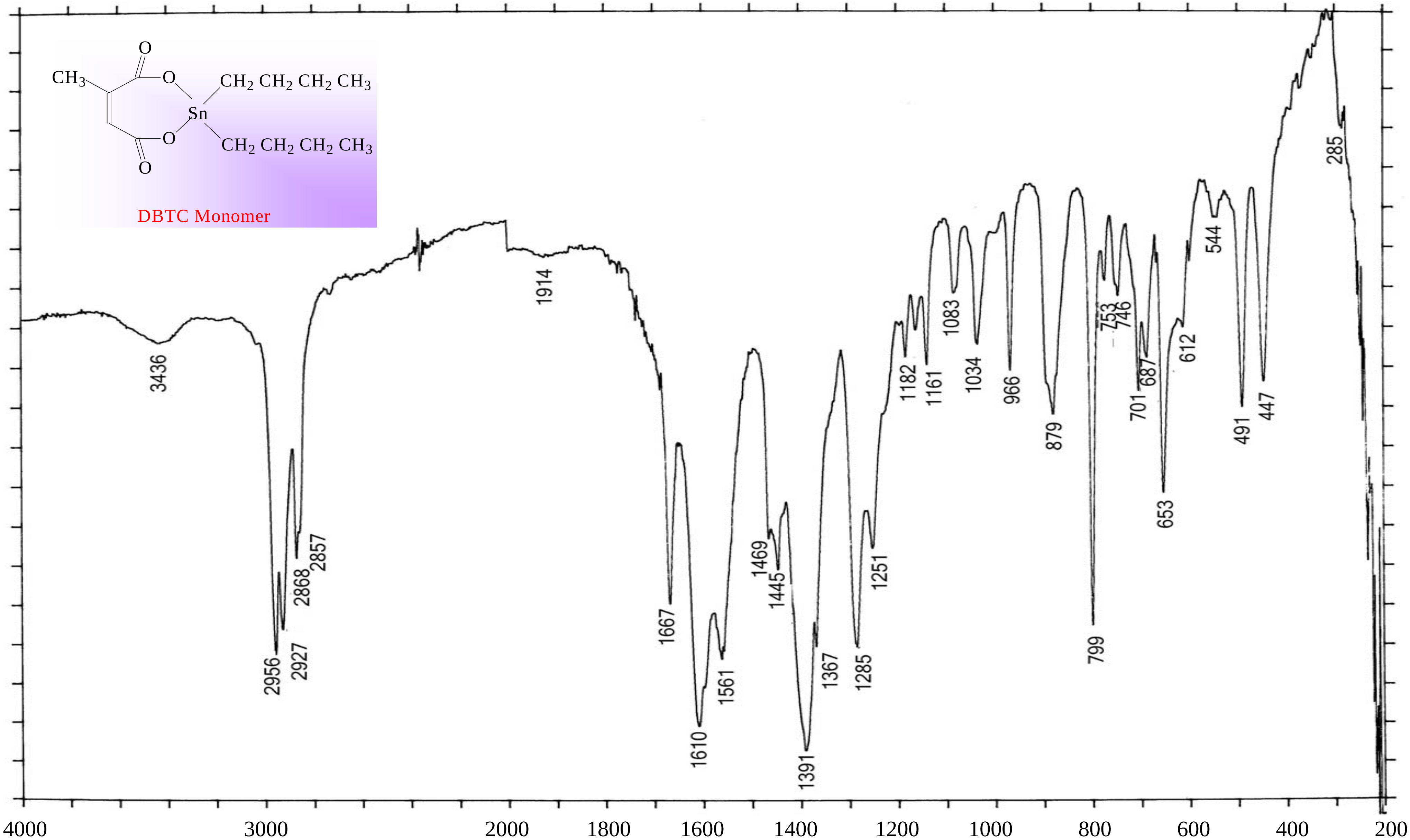
73- T.Oishi., *Polym.J*., **12** ,799 (1980).

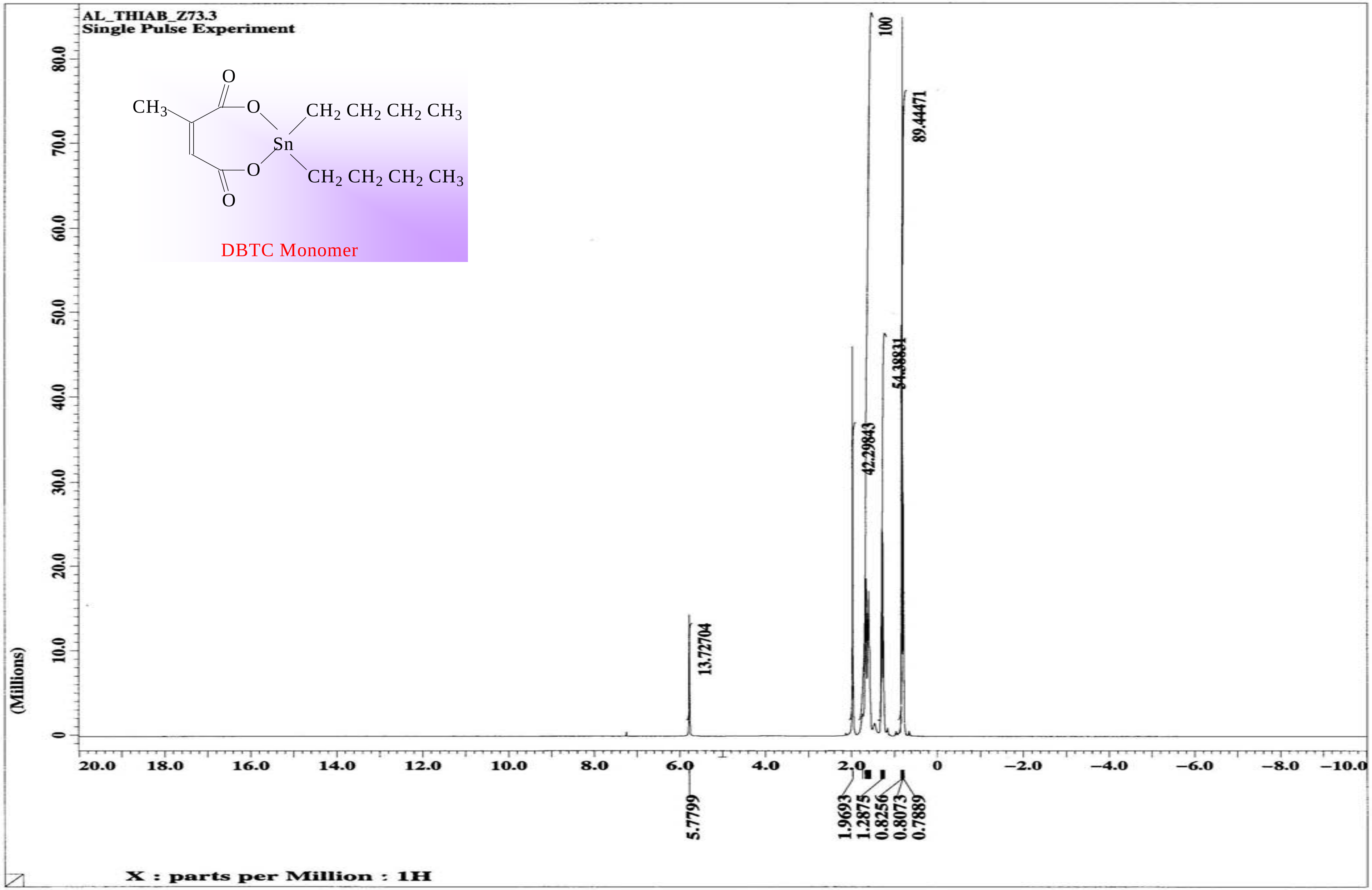

O
O
CH2 CH2 CH2 CH3
Sn
O
CH2 CH2 CH2 CH3
O
DBTM Monomer
(KBr)
3458
2958
2926
2868
2857
2357
1699
1654
1615
1582
1515
1464
1417
1364
1277
1186
1083
1025
981
922
875
863
854
822
751
661
616
579
488
410
349
301
286
254
4000
3000
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200

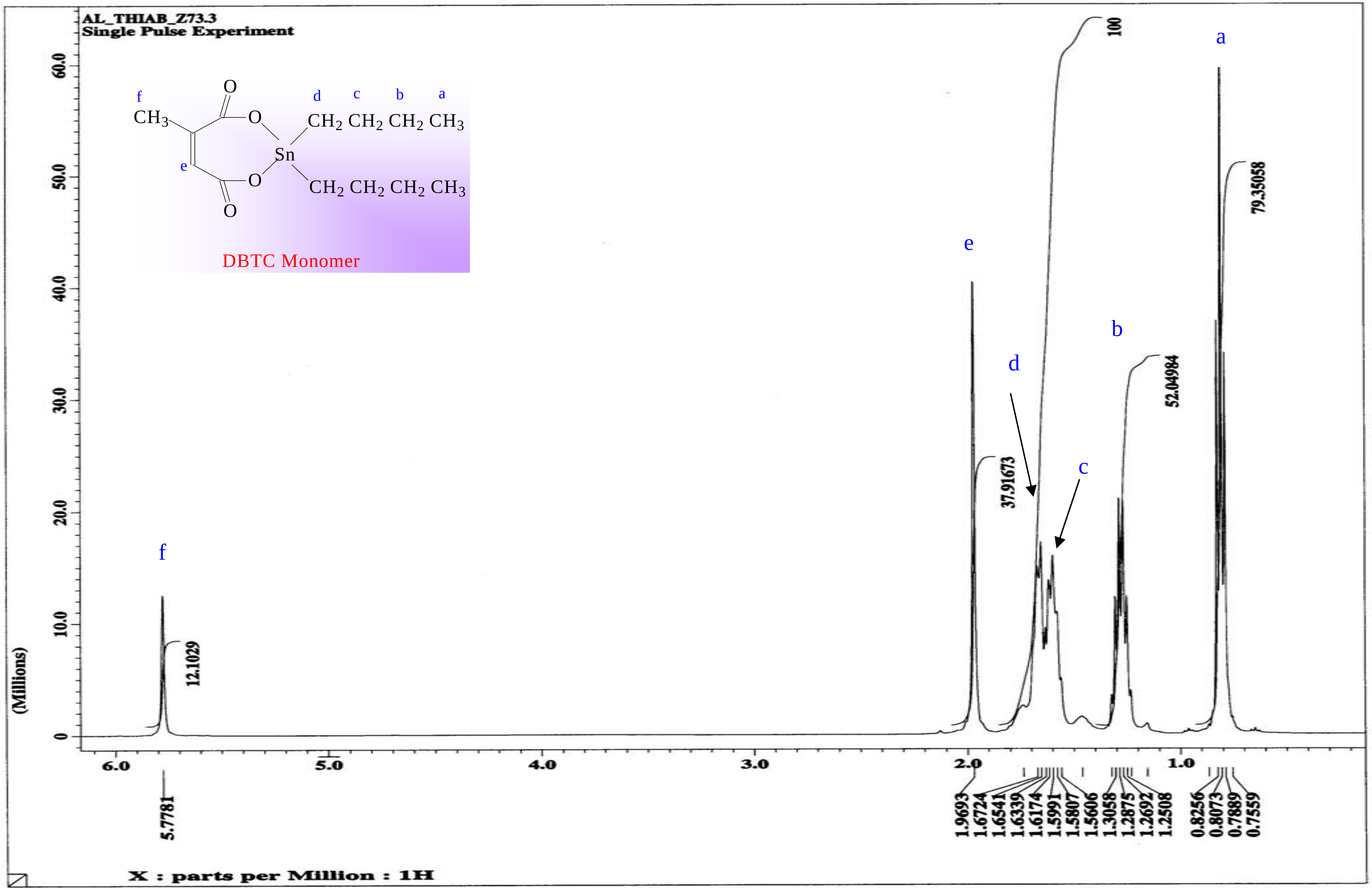

AL_THIAB_DBTM.3
Single Pulse Experiment
DBTM Monomer
CH2 CH2 CH2 CH3
CH2 CH2 CH2 CH3
Sn
O
e
d
c
b
a
24.11849
49.89767
75.97145
0.25968
100
(Millions)
7.2517
6.2290
6.2088
1.7530
1.7347
1.6577
1.6522
1.3590
1.3406
1.3223
1.3040
0.8806
0.8623
0.8439
X : parts per Million : 1H

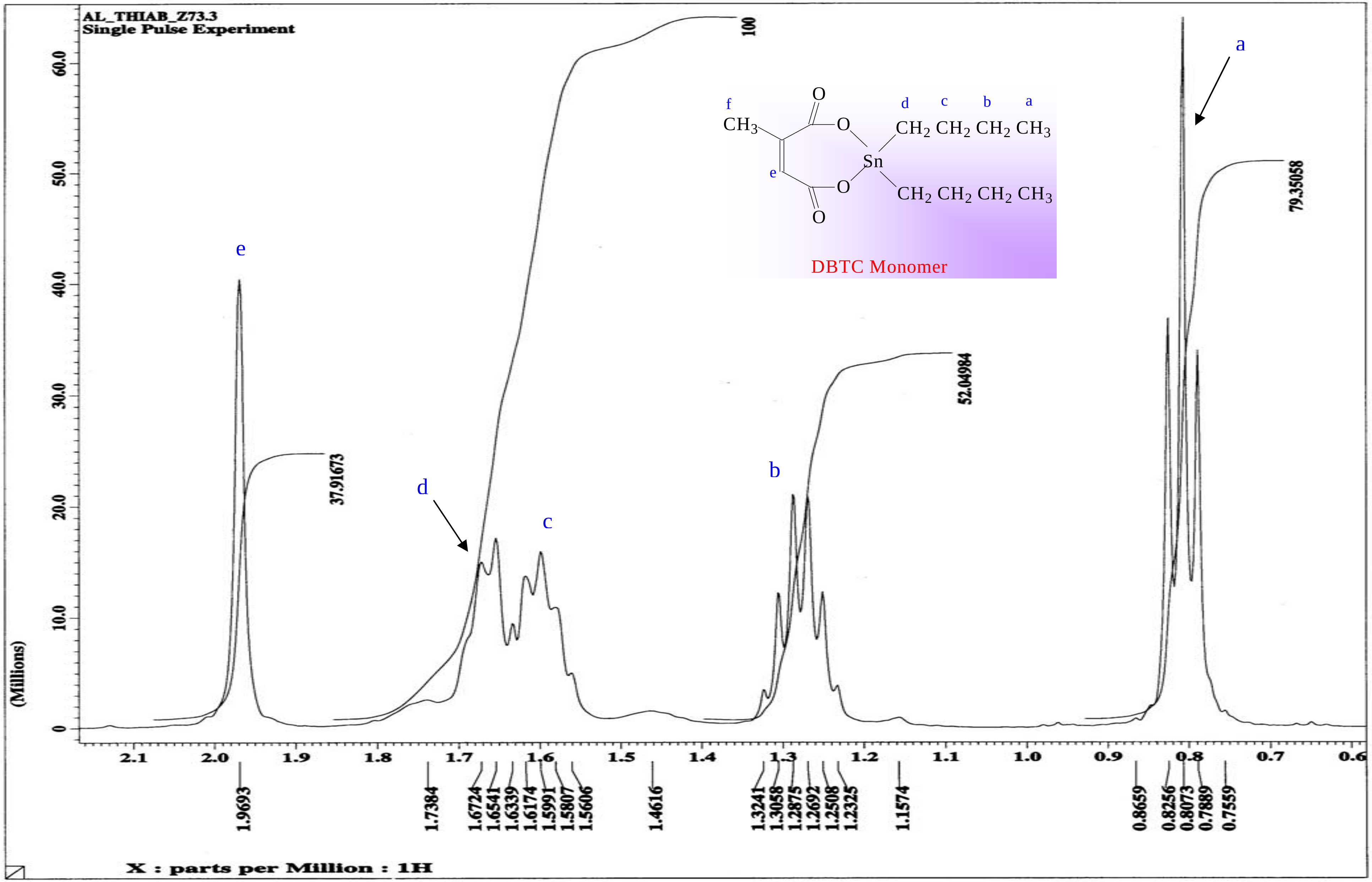

AL_THIAB_DBTM.3
Single Pulse Experiment
(Millions)
130.0
120.0
110.0
100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0
100
49.89767
75.97145
DBTM Monomer
d c b a
CH2 CH2 CH2 CH3
Sn
O
e
a
b
c
d
2.0 1.9 1.8 1.7 1.6 1.5 1.4 1.3 1.2 1.1 1.0 0.9 0.8 0.7
1.8447
1.8227
1.7934
1.7750
1.7714
1.7530
1.7475
1.7347
1.6926
1.6742
1.6706
1.6577
1.6522
1.6357
1.6174
1.5203
1.3773
1.3590
1.3406
1.3223
1.3040
1.2857
0.9062
0.8806
0.8623
0.8439
0.8183
X : parts per Million : 1H

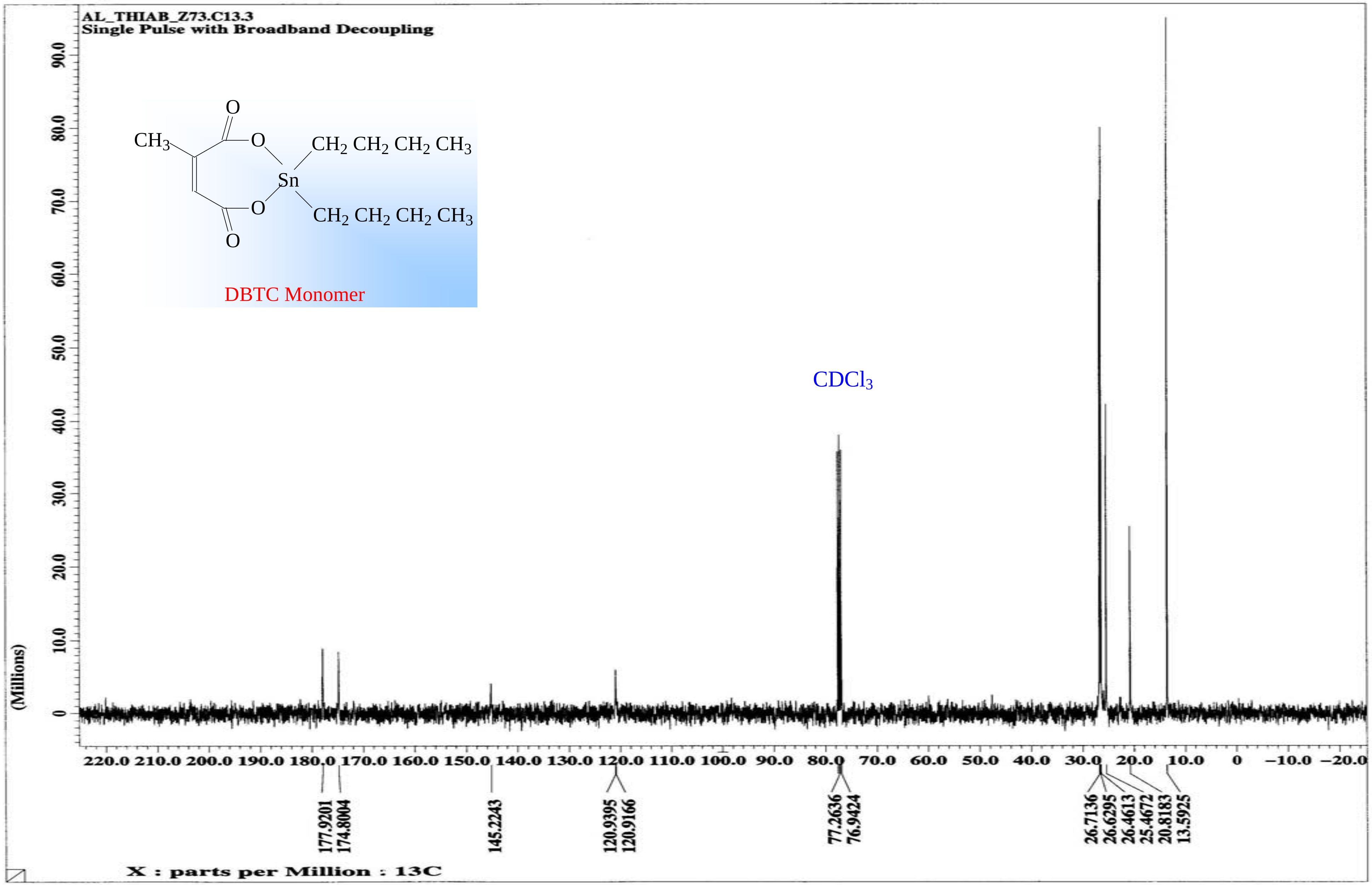

AL_THIAB_DBTM1.C13.2
Single Pulse with Broadband Decoupling
O
O
CH2 CH2 CH2 CH3
Sn
O
CH2 CH2 CH2 CH3
O
DBTM Monomer
CDCl3
(Millions)
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0
220.0 210.0 200.0 190.0 180.0 170.0 160.0 150.0 140.0 130.0 120.0 110.0 100.0 90.0 80.0 70.0 60.0 50.0 40.0 30.0 20.0 10.0 0 −10.0 −20.0
175.0145
129.6181
77.5236
77.2101
26.7365
26.5454
25.7960
13.6078
X : parts per Million : 13C

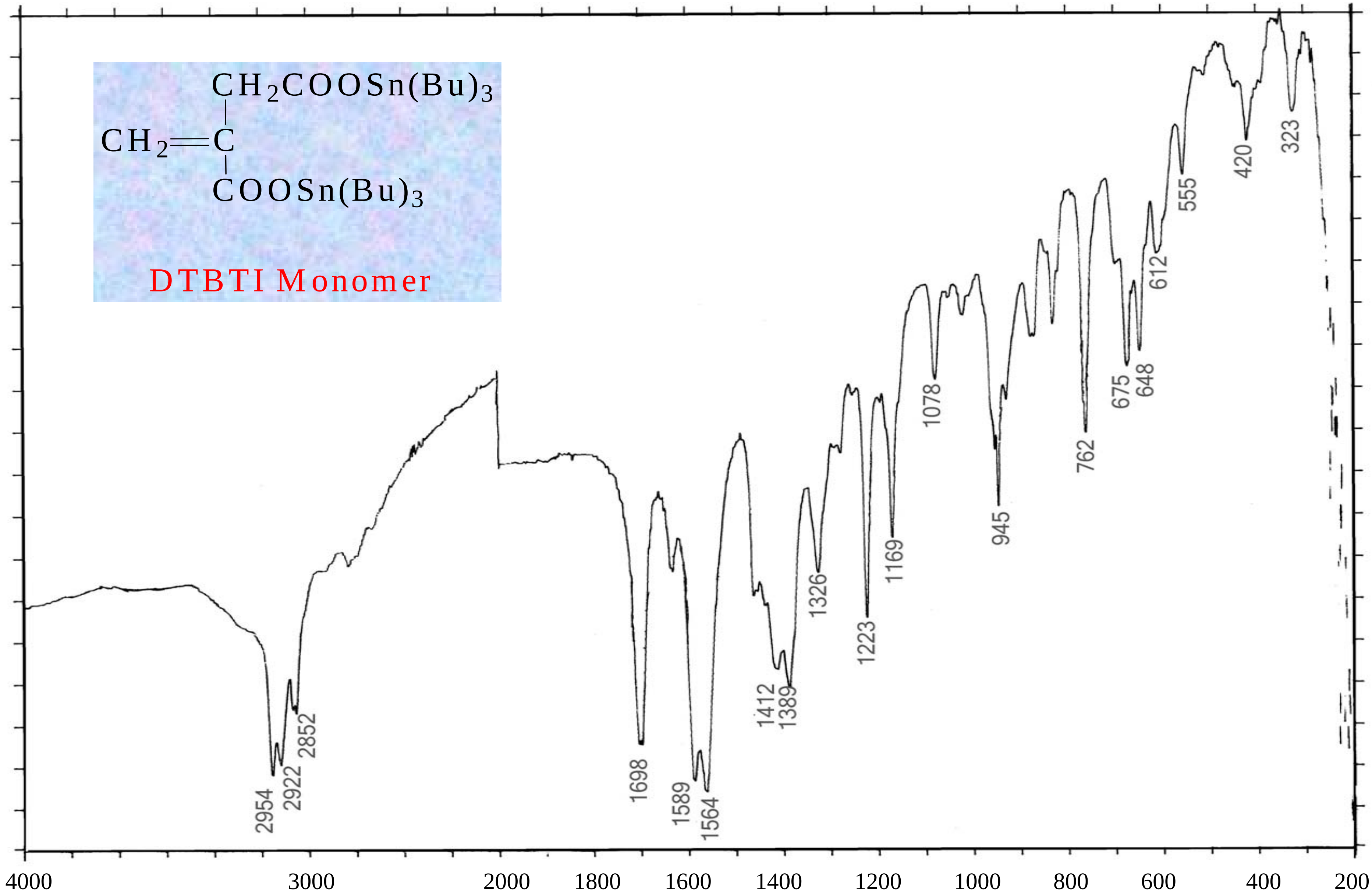

CH3
O
O
Sn
O
O
CH2 CH2 CH2 CH3
CH2 CH2 CH2 CH3
DBTC Monomer
3436
2956
2927
2868
2857
1914
1667
1610
1561
1469
1445
1391
1367
1285
1251
1182
1161
1083
1034
966
879
799
753
746
701
687
653
612
544
491
447
285
4000
3000
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200

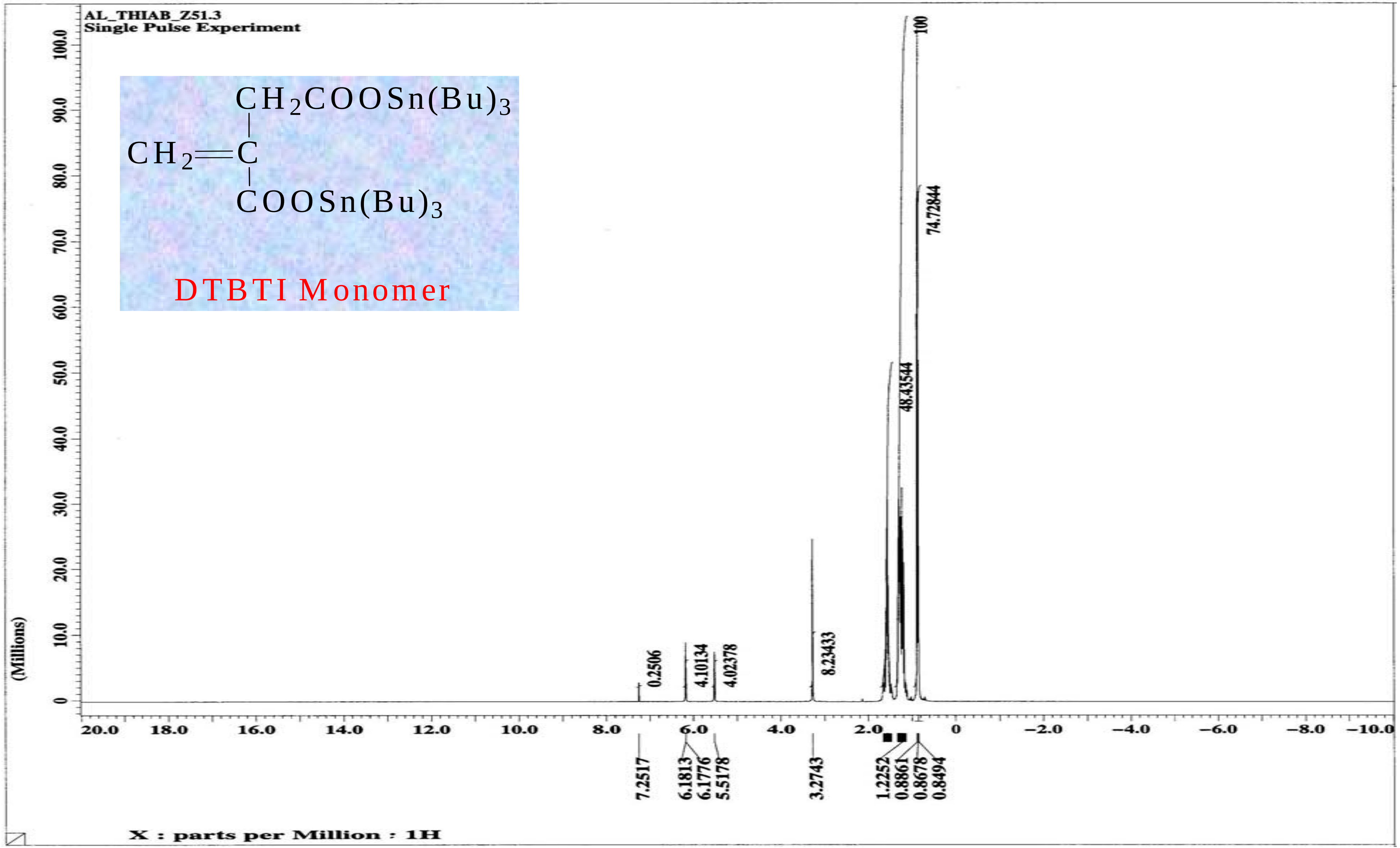

AL_THIAB_Z73.3
Single Pulse Experiment
DBTC Monomer
(Millions)
X : parts per Million : 1H
100
89.44471
54.38831
42.29843
13.72704
5.7799
1.9693
1.2875
0.8256
0.8073
0.7889

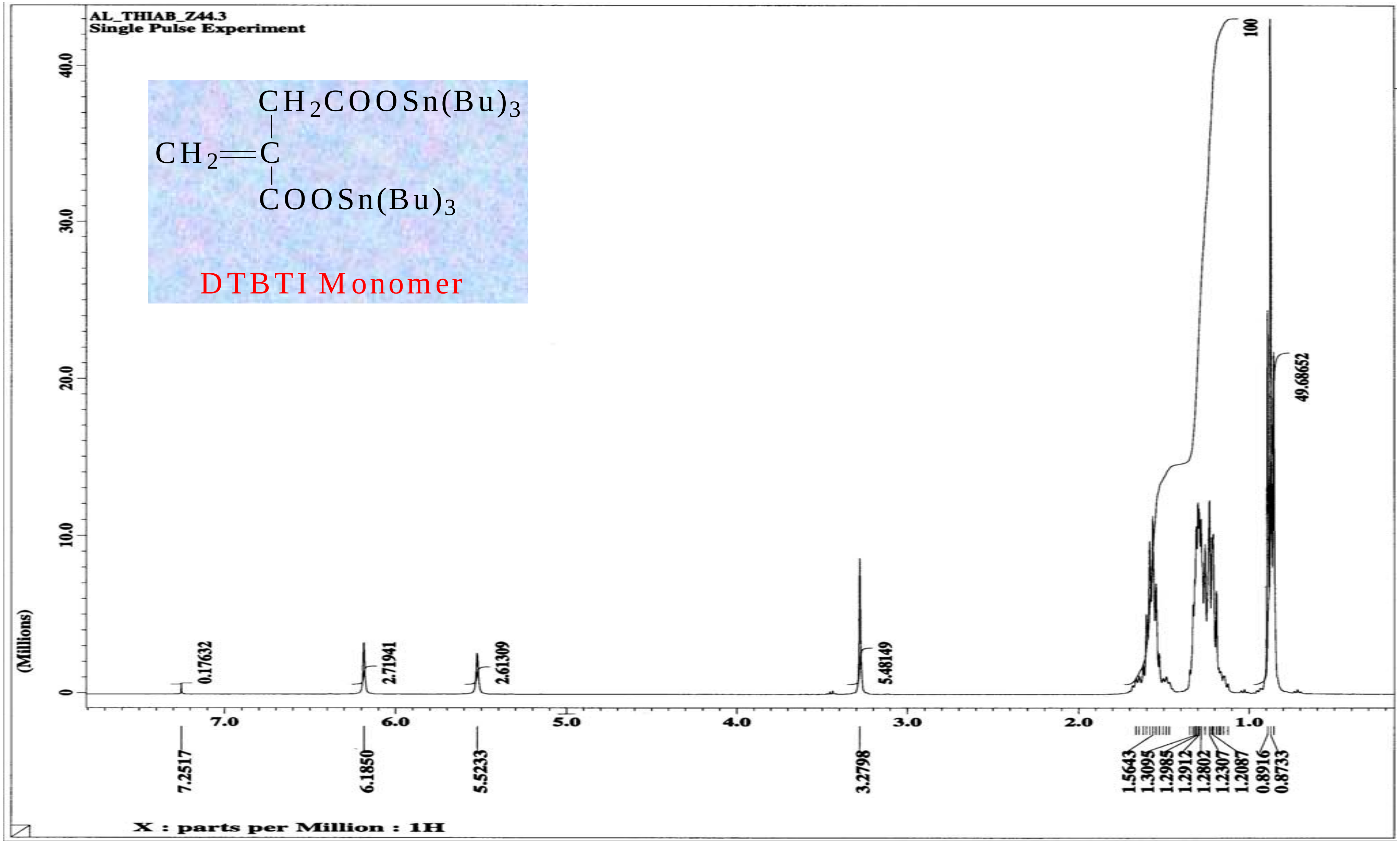

AL_THIAB_Z73.3
Single Pulse Experiment
f
CH3
O
O
d c b a
CH2 CH2 CH2 CH3
Sn
e
O
CH2 CH2 CH2 CH3
O
DBTC Monomer
(Millions)
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0
100
a
79.35058
e
37.91673
d
c
b
52.04984
f
12.1029
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
5.7781
1.9693
1.6724
1.6541
1.6339
1.6174
1.5991
1.5807
1.5606
1.3058
1.2875
1.2692
1.2508
0.8256
0.8073
0.7889
0.7559
X : parts per Million : 1H

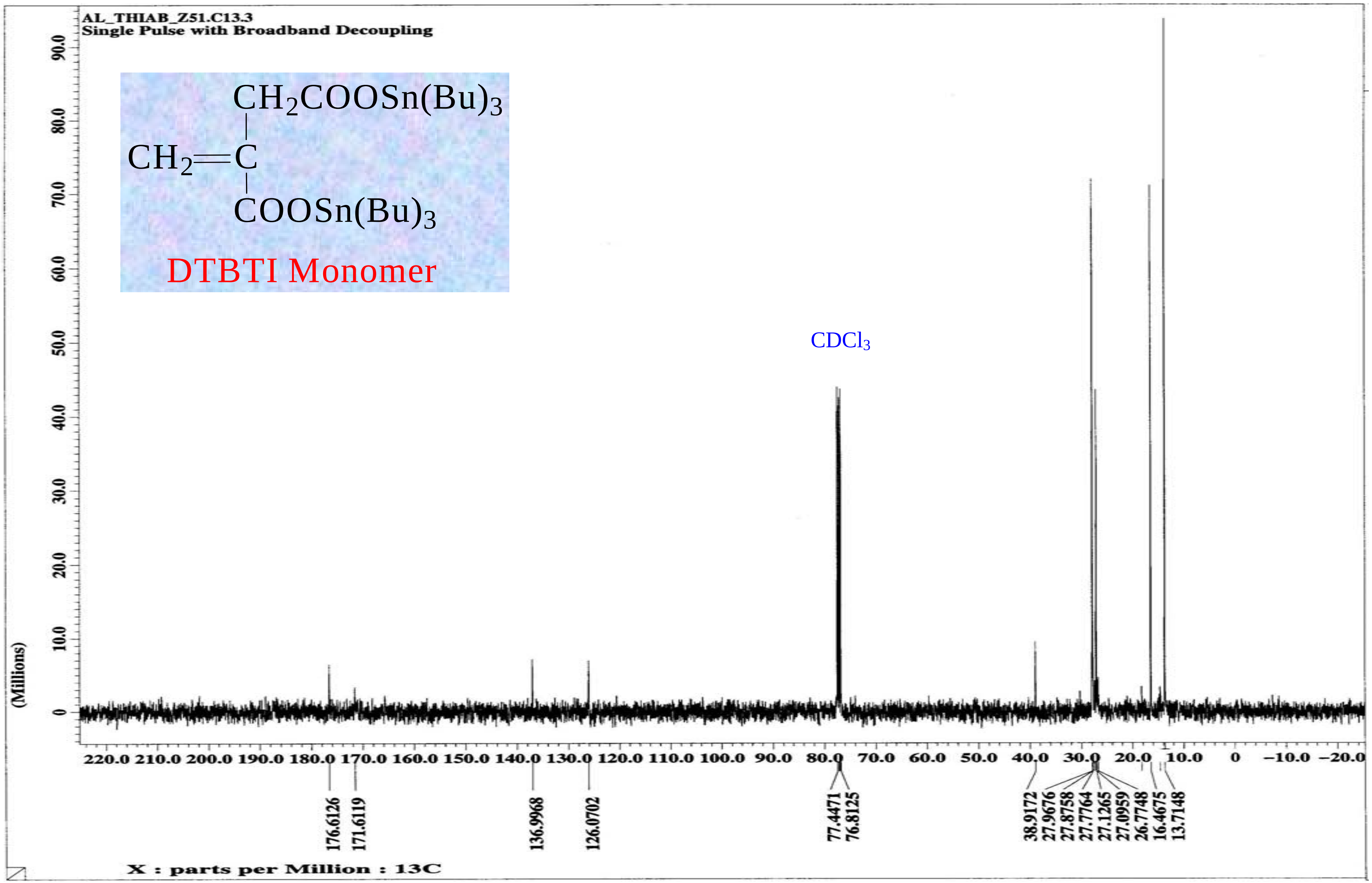

AL_THIAB_Z73.3
Single Pulse Experiment
(Millions)
0
10.0
20.0
30.0
40.0
50.0
60.0
100
37.91673
52.04984
79.35058
e
d
c
b
a
f
CH3
O
O
O
O
Sn
e
d c b a
CH2 CH2 CH2 CH3
CH2 CH2 CH2 CH3
DBTC Monomer
2.1
2.0
1.9
1.8
1.7
1.6
1.5
1.4
1.3
1.2
1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
1.9693
1.7384
1.6724
1.6541
1.6339
1.6174
1.5991
1.5807
1.5606
1.4616
1.3241
1.3058
1.2875
1.2692
1.2508
1.2325
1.1574
0.8659
0.8256
0.8073
0.7889
0.7559
X : parts per Million : 1H

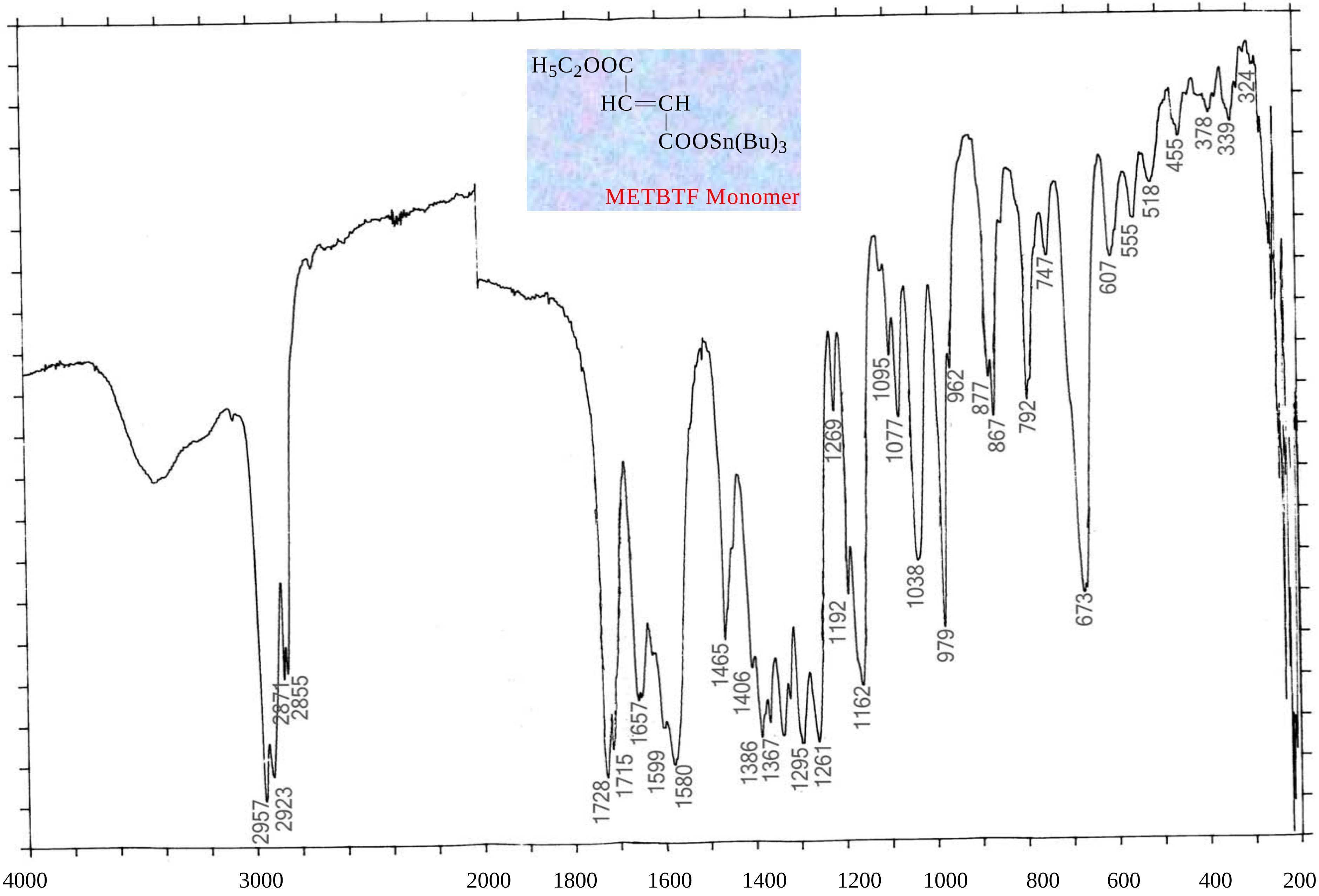

AL_THIAB_Z73.C13.3
Single Pulse with Broadband Decoupling
DBTC Monomer
CDCl3
(Millions)
X : parts per Million : 13C
177.9201
174.8004
145.2243
120.9395
120.9166
77.2636
76.9424
26.7136
26.6295
26.4613
25.4672
20.8183
13.5925

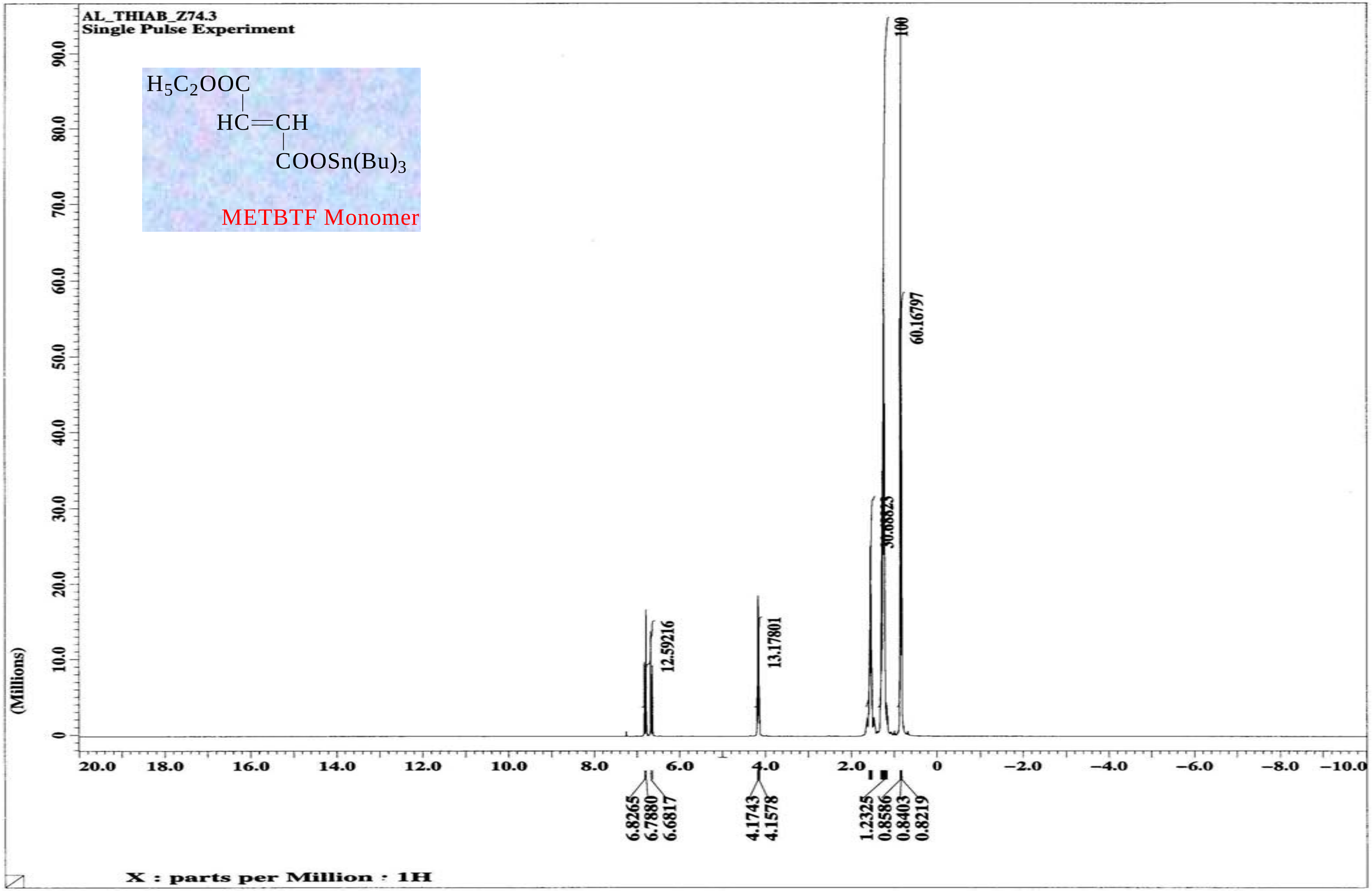

CH2COOSn(Bu)3
CH2=C
COOSn(Bu)3
DTBTI Monomer
2954
2922
2852
1698
1589
1564
1412
1389
1326
1223
1169
1078
945
762
675
648
612
555
420
323
4000
3000
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200


AL_THIAB_Z51.3
Single Pulse Experiment
CH2COOSn(Bu)3
CH2=C
COOSn(Bu)3
DTBTI Monomer
(Millions)
0
10.0
20.0
30.0
40.0
50.0
60.0
70.0
80.0
90.0
100.0
0.2506
4.10134
4.02378
8.23433
48.43544
100
74.72844
20.0
18.0
16.0
14.0
12.0
10.0
8.0
6.0
4.0
2.0
0
-2.0
-4.0
-6.0
-8.0
-10.0
7.2517
6.1813
6.1776
5.5178
3.2743
1.2252
0.8861
0.8678
0.8494
X : parts per Million : 1H

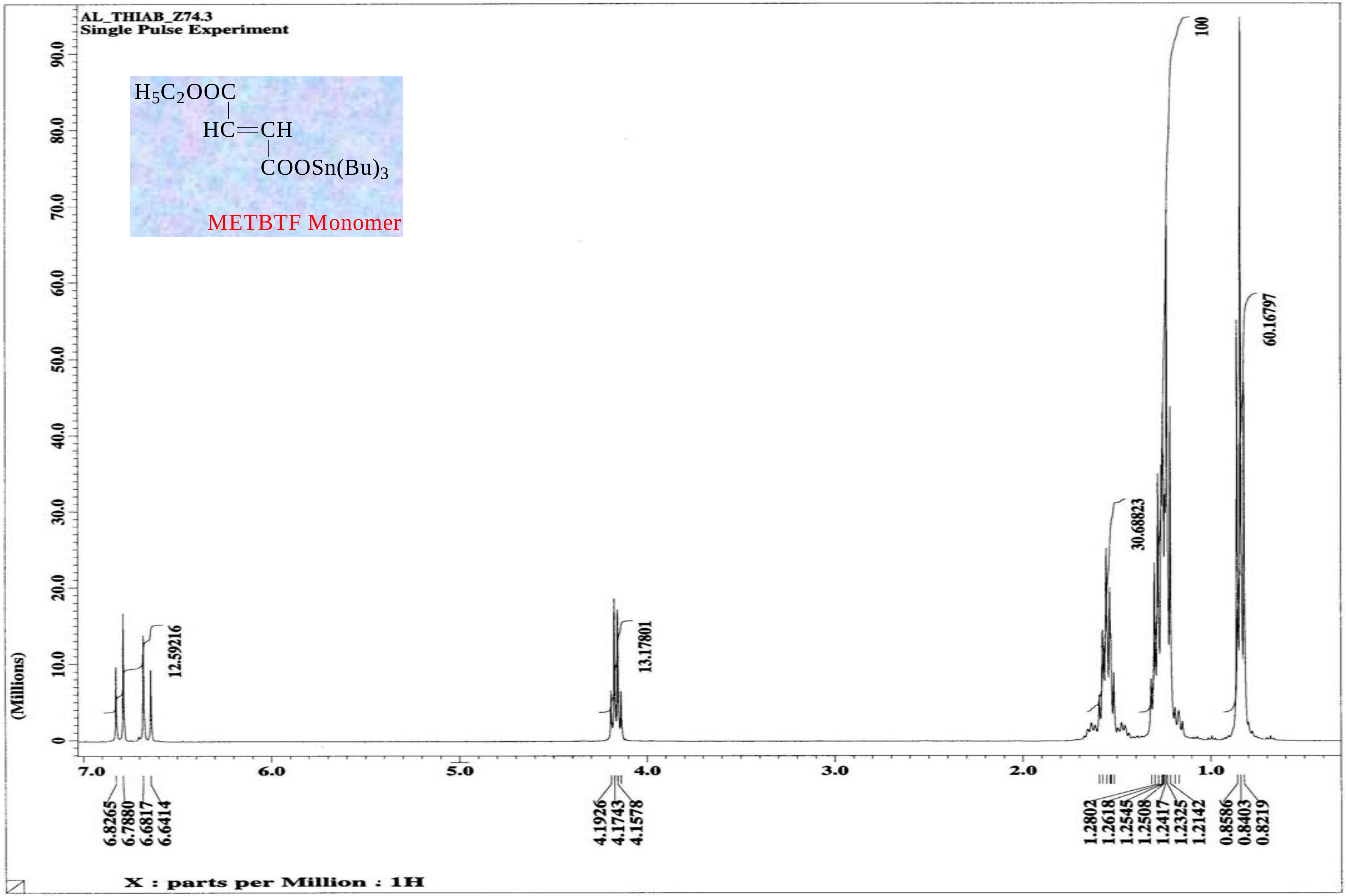

AL_THIAB_Z44.3
Single Pulse Experiment
CH2COOSn(Bu)3
CH2=C
COOSn(Bu)3
DTBTI Monomer
(Millions)
0
10.0
20.0
30.0
40.0
0.17632
2.71941
2.61309
5.48149
49.68652
100
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
7.2517
6.1850
5.5233
3.2798
1.5643
1.3095
1.2985
1.2912
1.2802
1.2307
1.2087
0.8916
0.8733
X : parts per Million : 1H

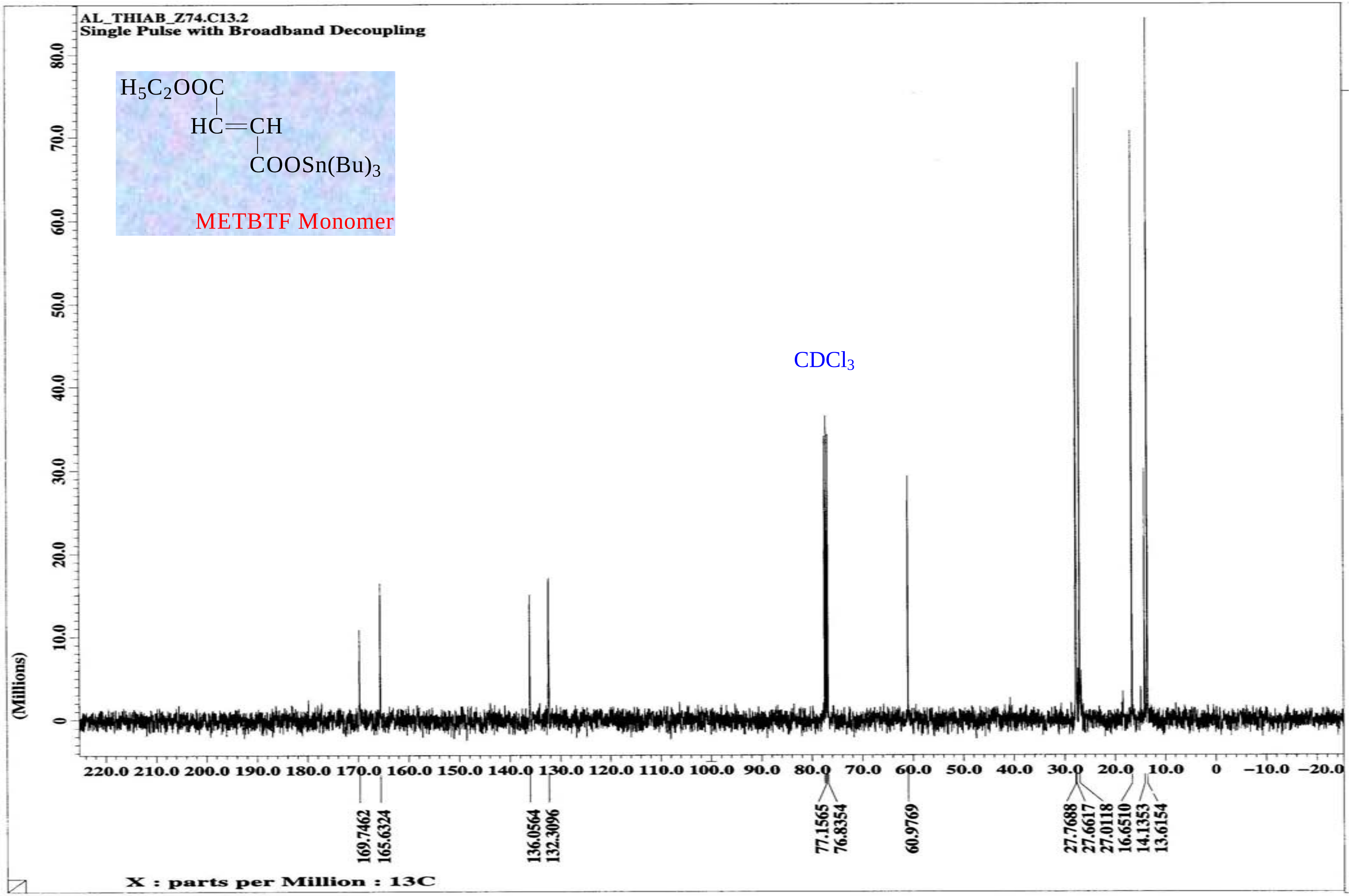

AL_THIAB_Z51.C13.3
Single Pulse with Broadband Decoupling
CH2COOSn(Bu)3
CH2=C
COOSn(Bu)3
DTBTI Monomer
CDCl3
(Millions)
176.6126
171.6119
136.9968
126.0702
77.4471
76.8125
38.9172
27.9676
27.8758
27.7764
27.1265
27.0959
26.7748
16.4675
13.7148
X : parts per Million : 13C

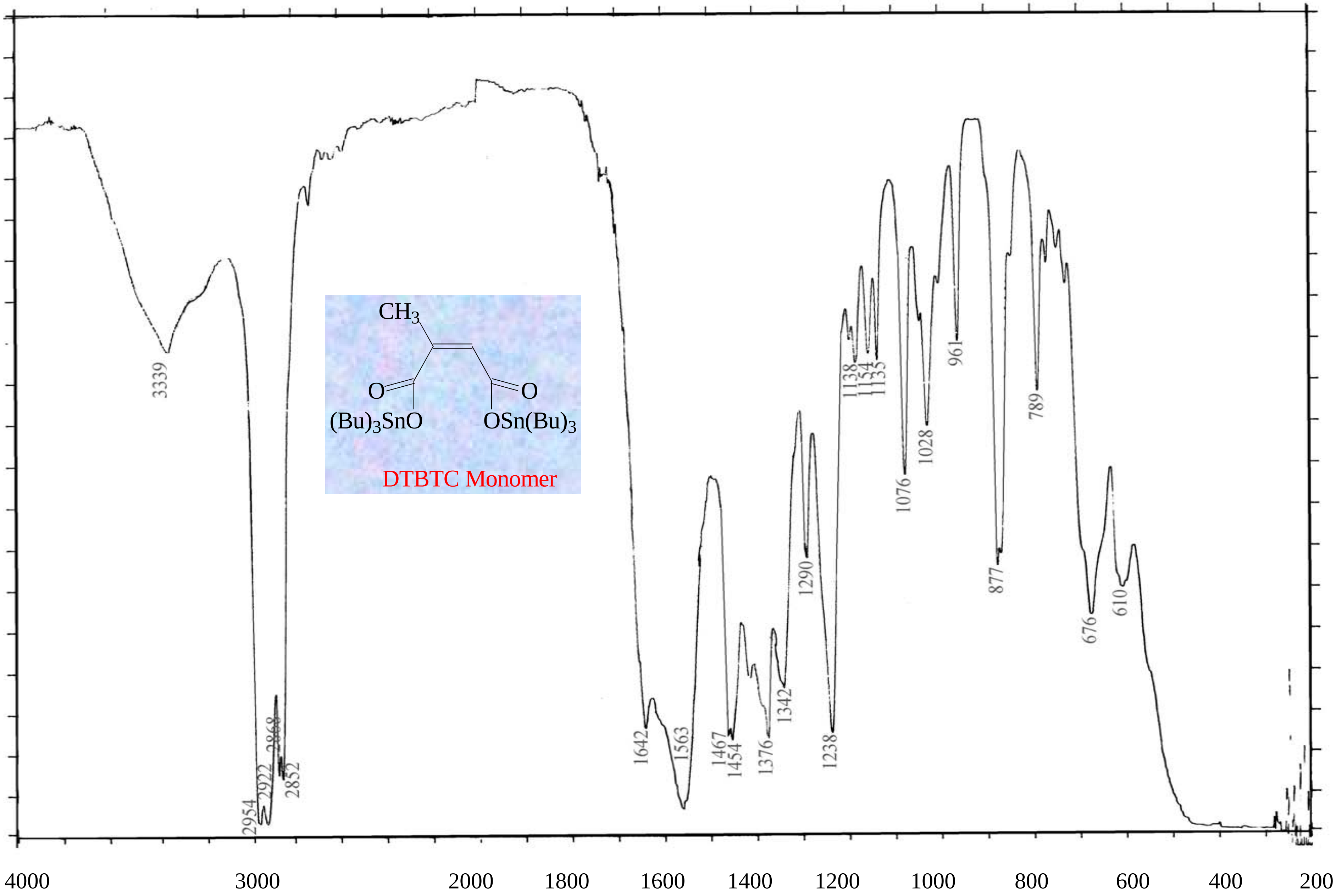

H5C2OOC
HC=CH
COOSn(Bu)3
METBTF Monomer
2957
2923
2871
2855
1728
1715
1657
1599
1580
1465
1406
1386
1367
1295
1261
1269
1192
1162
1095
1077
1038
979
962
877
867
792
747
673
607
555
518
455
378
339
324
4000
3000
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200

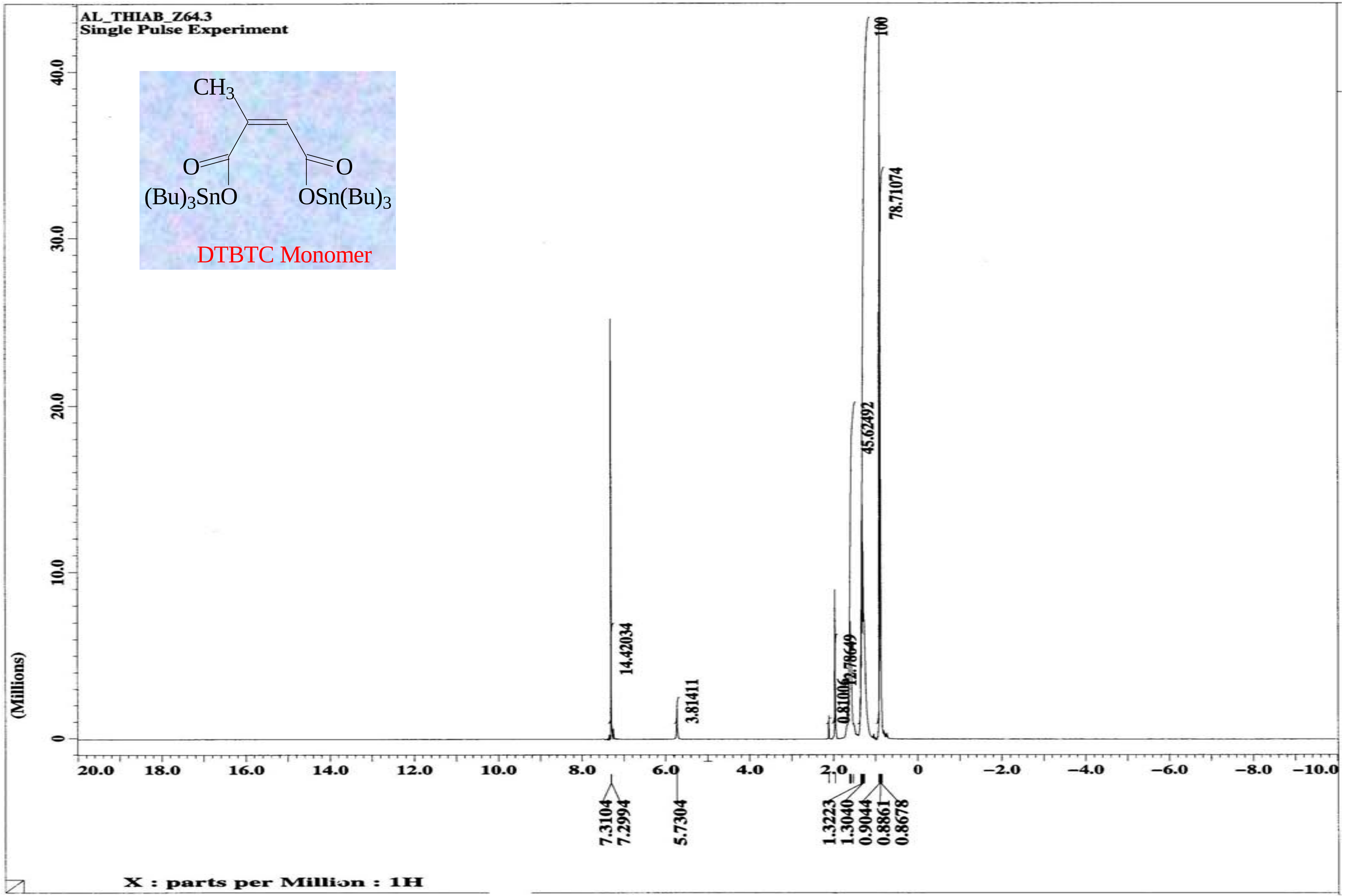


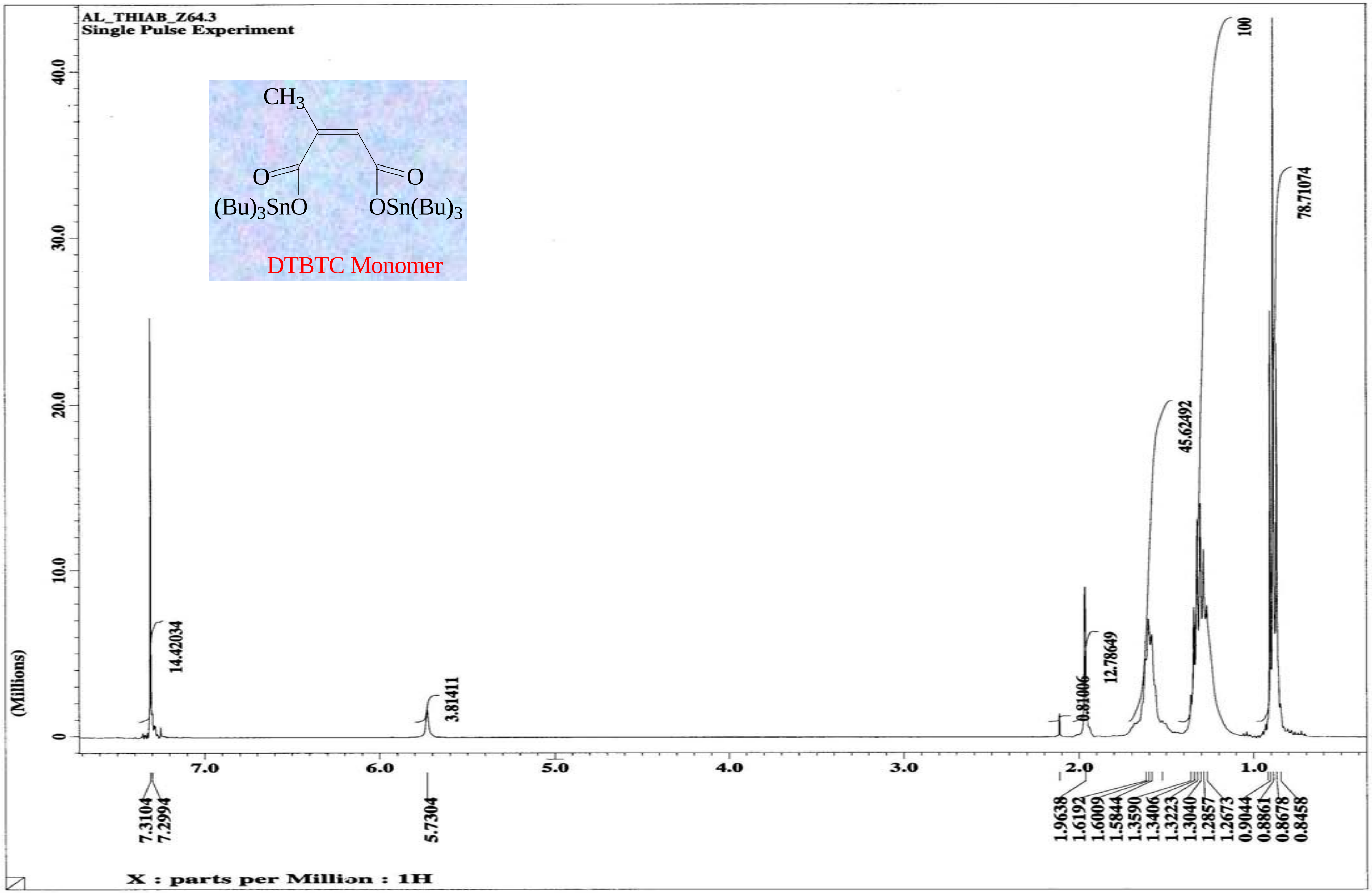
AL_THIAB_Z74.3
Single Pulse Experiment
H5C2OOC
HC=CH
COOSn(Bu)3
METBTF Monomer
(Millions)
0
10.0
20.0
30.0
40.0
50.0
60.0
70.0
80.0
90.0
100
60.16797
30.68823
13.17801
12.59216
20.0
18.0
16.0
14.0
12.0
10.0
8.0
6.0
4.0
2.0
0
−2.0
−4.0
−6.0
−8.0
−10.0
6.8265
6.7880
6.6817
4.1743
4.1578
1.2325
0.8586
0.8403
0.8219
X : parts per Million : 1H

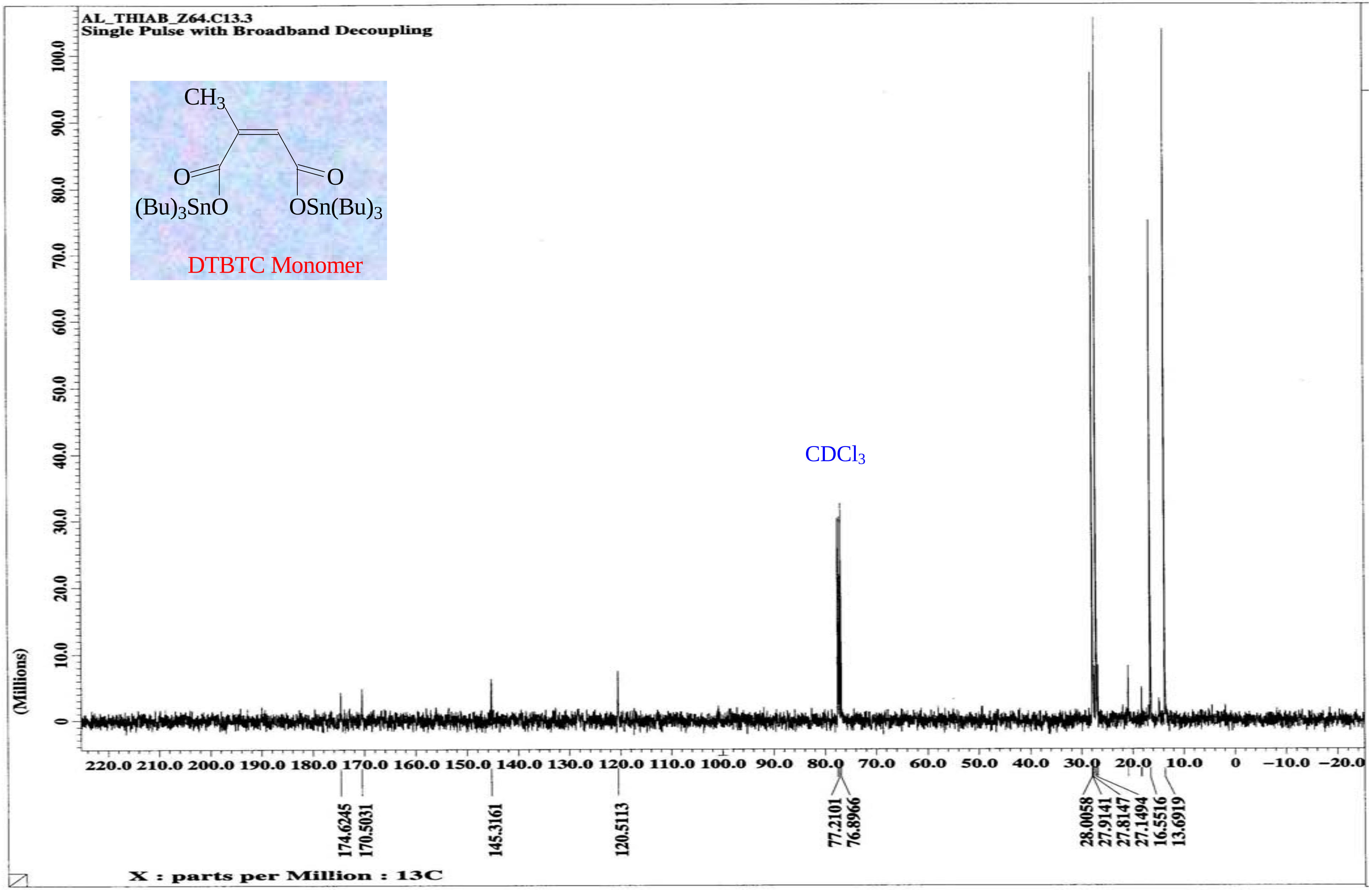

AL_THIAB_Z74.3
Single Pulse Experiment
H5C2OOC
HC=CH
COOSn(Bu)3
METBTF Monomer
(Millions)
12.59216
13.17801
30.68823
100
60.16797
6.8265
6.7880
6.6817
6.6414
4.1926
4.1743
4.1578
1.2802
1.2618
1.2545
1.2508
1.2417
1.2325
1.2142
0.8586
0.8403
0.8219
X : parts per Million : 1H

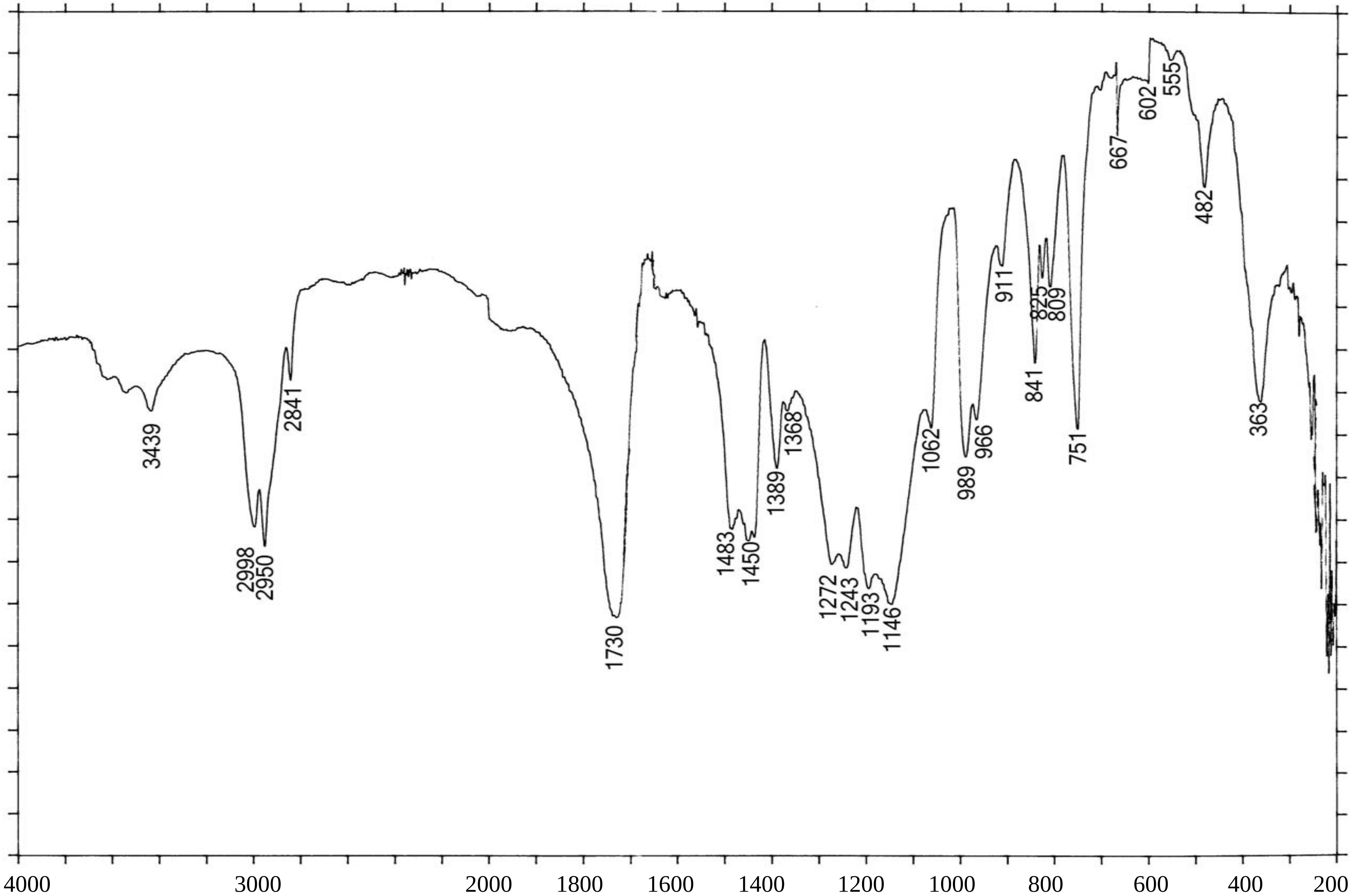

AL_THIAB_Z74.C13.2
Single Pulse with Broadband Decoupling
H5C2OOC
HC═CH
COOSn(Bu)3
METBTF Monomer
CDCl3
(Millions)
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0
220.0 210.0 200.0 190.0 180.0 170.0 160.0 150.0 140.0 130.0 120.0 110.0 100.0 90.0 80.0 70.0 60.0 50.0 40.0 30.0 20.0 10.0 0 −10.0 −20.0
169.7462
165.6324
136.0564
132.3096
77.1565
76.8354
60.9769
27.7688
27.6617
27.0118
16.6510
14.1353
13.6154
X : parts per Million : 13C


CH3
O
O
(Bu)3SnO
OSn(Bu)3
DTBTC Monomer
3339
2954
2922
2868
2852
1642
1563
1467
1454
1376
1342
1290
1238
1138
1154
1135
1076
1028
961
877
789
676
610
4000
3000
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200

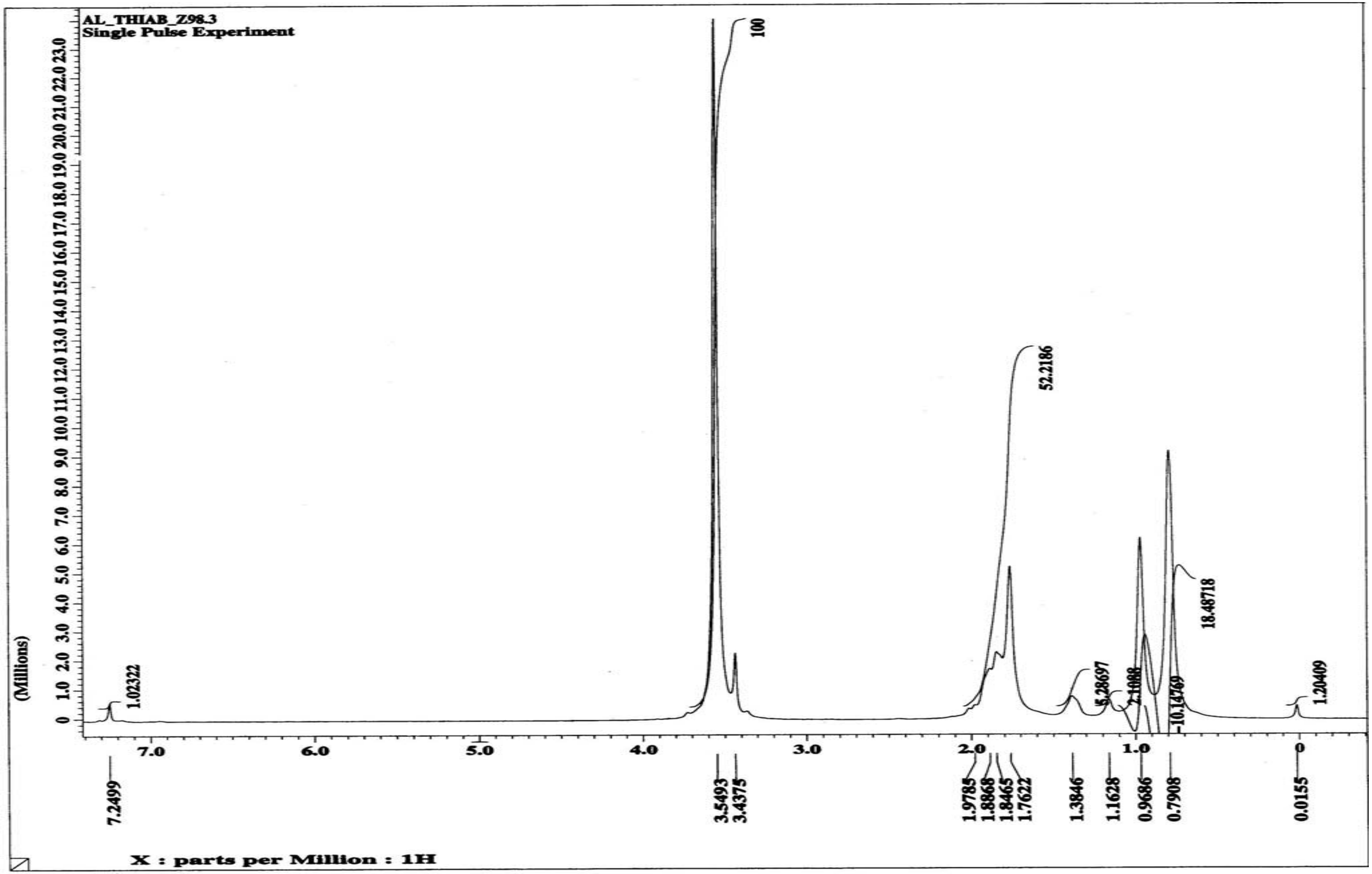

AL_THIAB_Z64.3
Single Pulse Experiment
CH3
O
O
(Bu)3SnO
OSn(Bu)3
DTBTC Monomer
(Millions)
40.0
30.0
20.0
10.0
0
100
78.71074
45.62492
14.42034
3.81411
0.81006
12.78649
20.0
18.0
16.0
14.0
12.0
10.0
8.0
6.0
4.0
2.0
0
−2.0
−4.0
−6.0
−8.0
−10.0
7.3104
7.2994
5.7304
1.3223
1.3040
0.9044
0.8861
0.8678
X : parts per Million : 1H


AL_THIAB_Z64.3
Single Pulse Experiment
CH3
O
O
(Bu)3SnO
OSn(Bu)3
DTBTC Monomer
(Millions)
40.0
30.0
20.0
10.0
0
14.42034
3.81411
0.81006
12.78649
45.62492
100
78.71074
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
7.3104
7.2994
5.7304
1.9638
1.6192
1.6009
1.5844
1.3590
1.3406
1.3223
1.3040
1.2857
1.2673
0.9044
0.8861
0.8678
0.8458
X : parts per Million : 1H

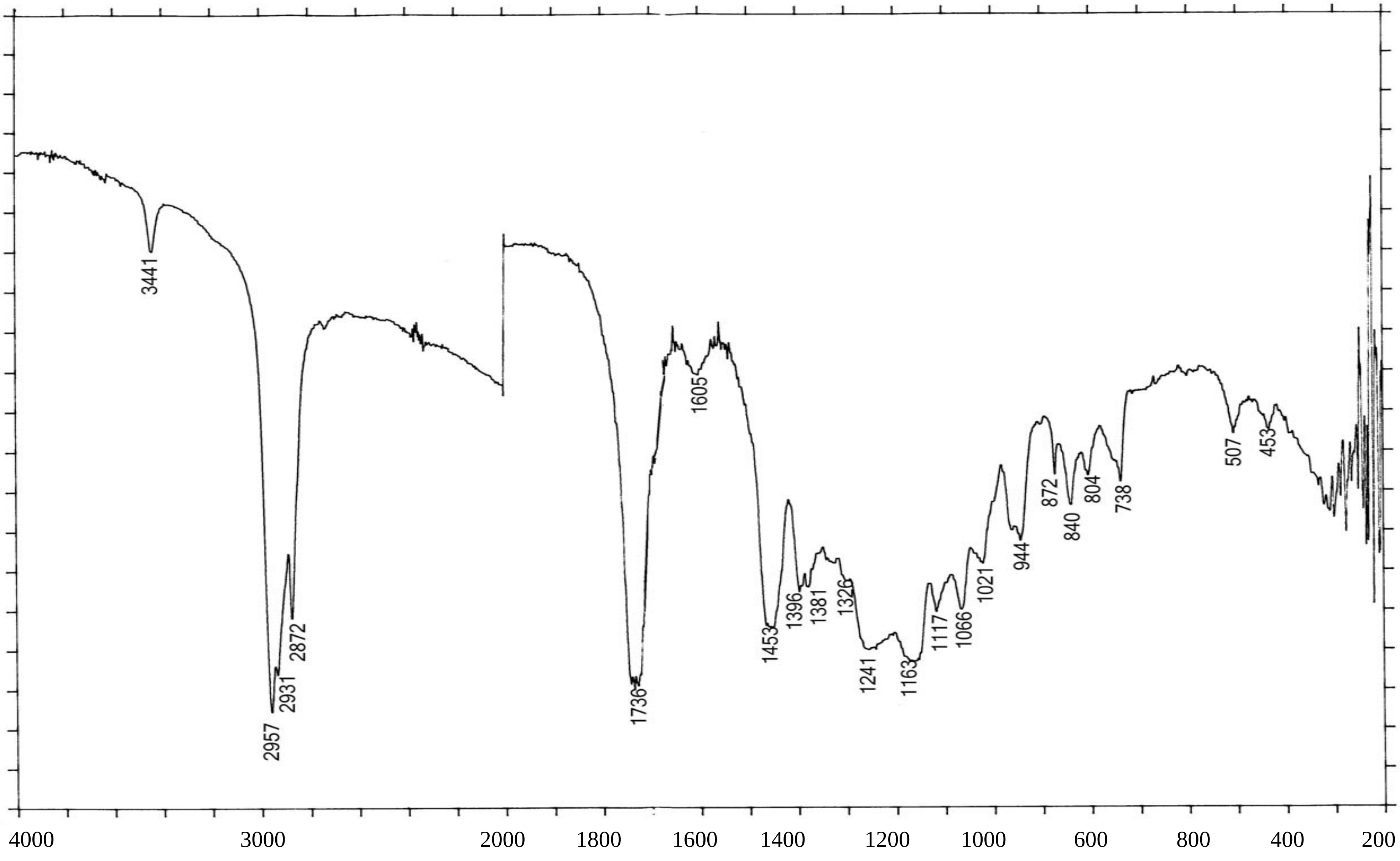

AL_THIAB_Z64.C13.3
Single Pulse with Broadband Decoupling
CH3
O
O
(Bu)3SnO
OSn(Bu)3
DTBTC Monomer
CDCl3
(Millions)
174.6245
170.5031
145.3161
120.5113
77.2101
76.8966
28.0058
27.9141
27.8147
27.1494
16.5516
13.6919
X : parts per Million : 13C



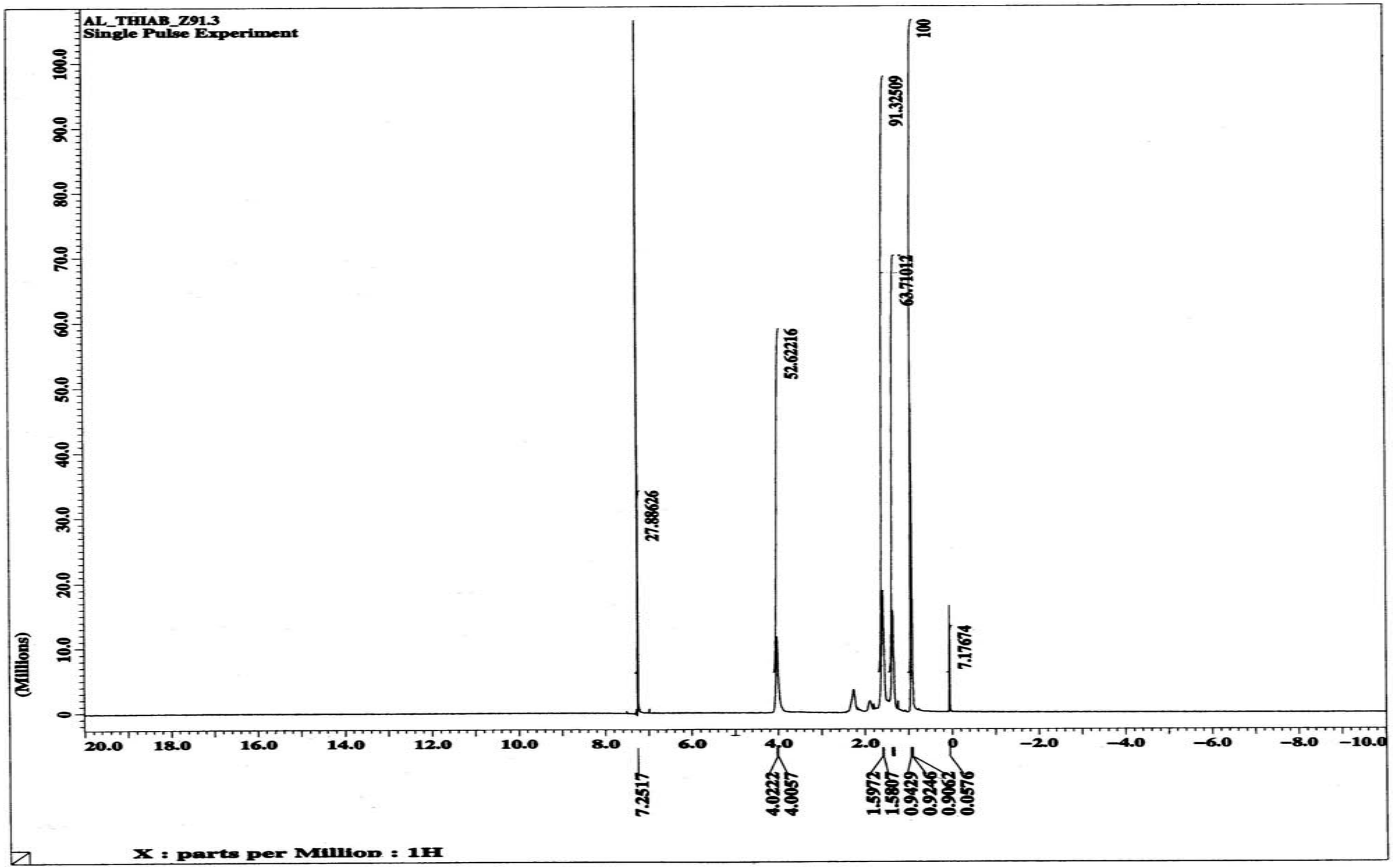
طيف IR للبوليمرالمشترك DBTM/MMA



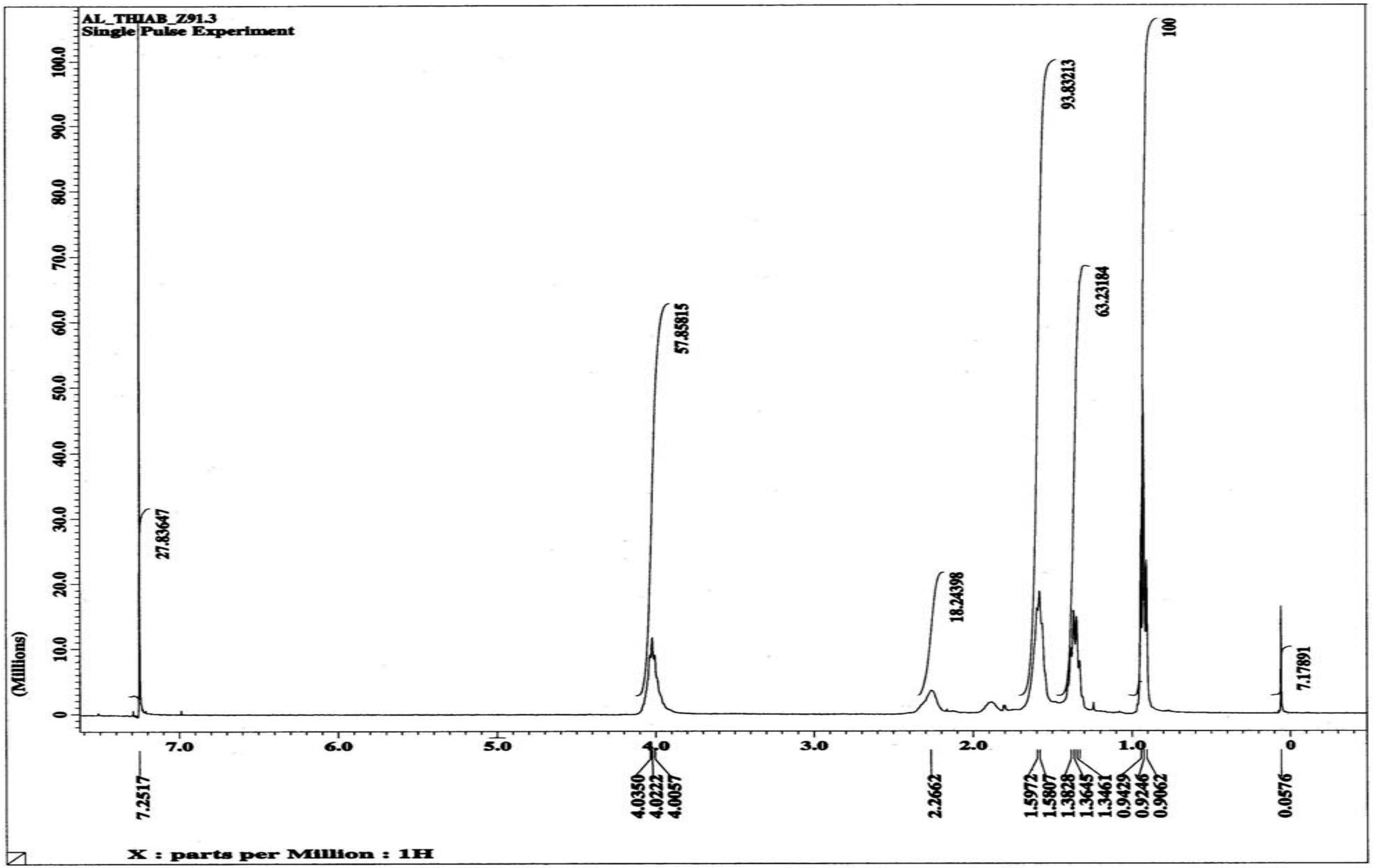
طيف ^{1}H-NMR للبوليمر المشترك DBTM/MMA



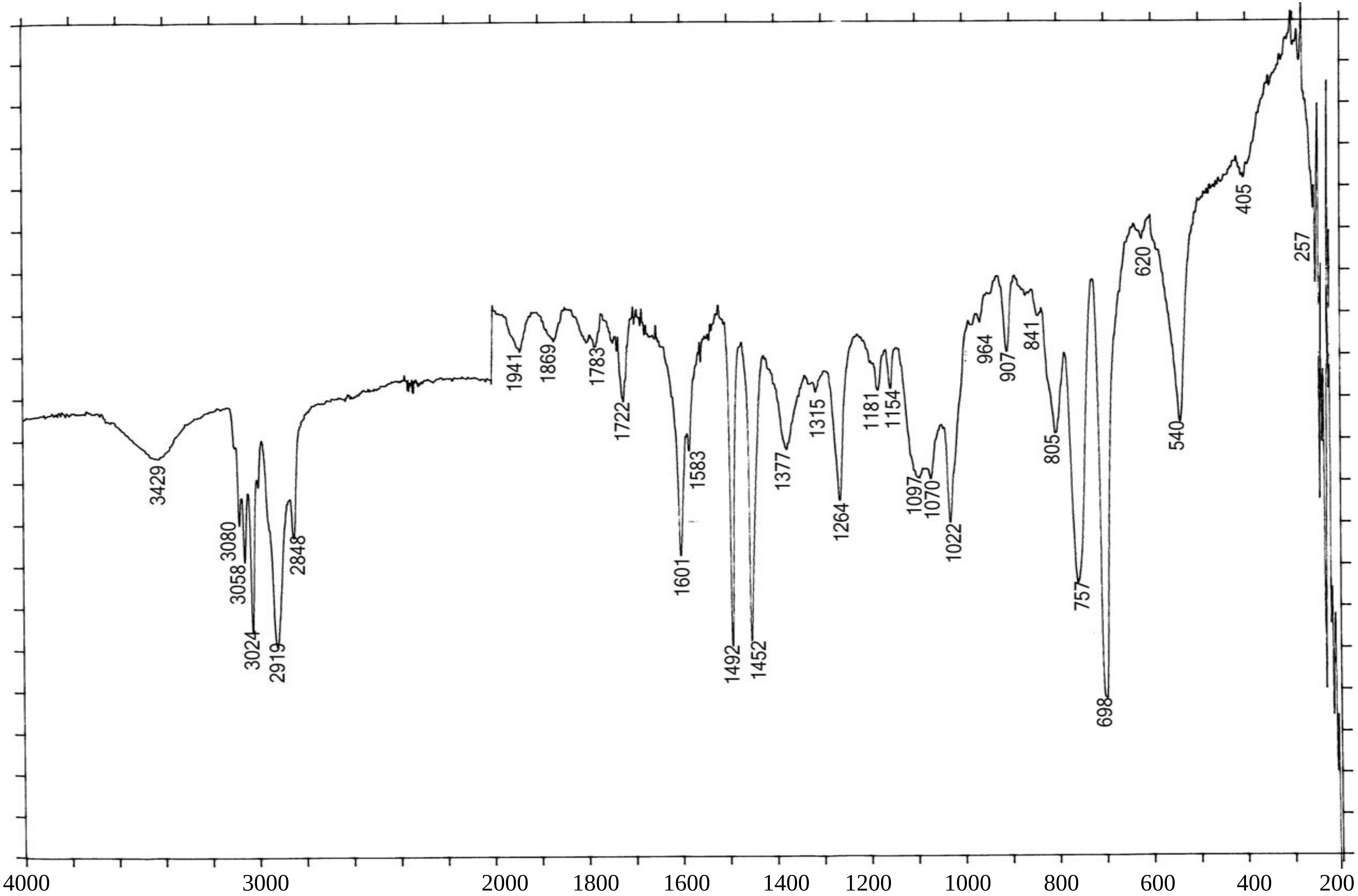
طيف IR للبوليمرالمشتركDBTM/BA



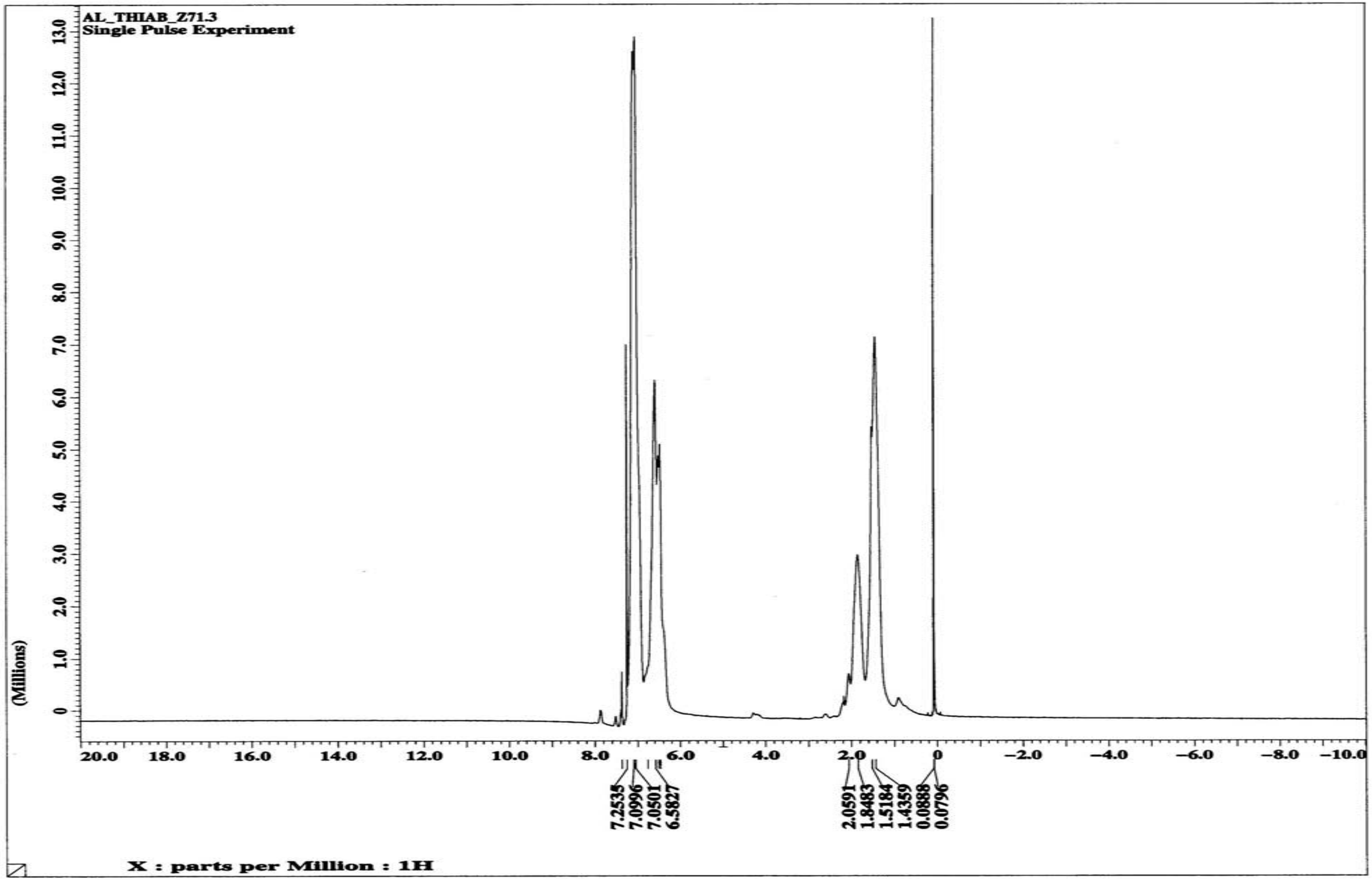
طيف ^{1}H-NMR للبوليمر المشترك DBTM/BA



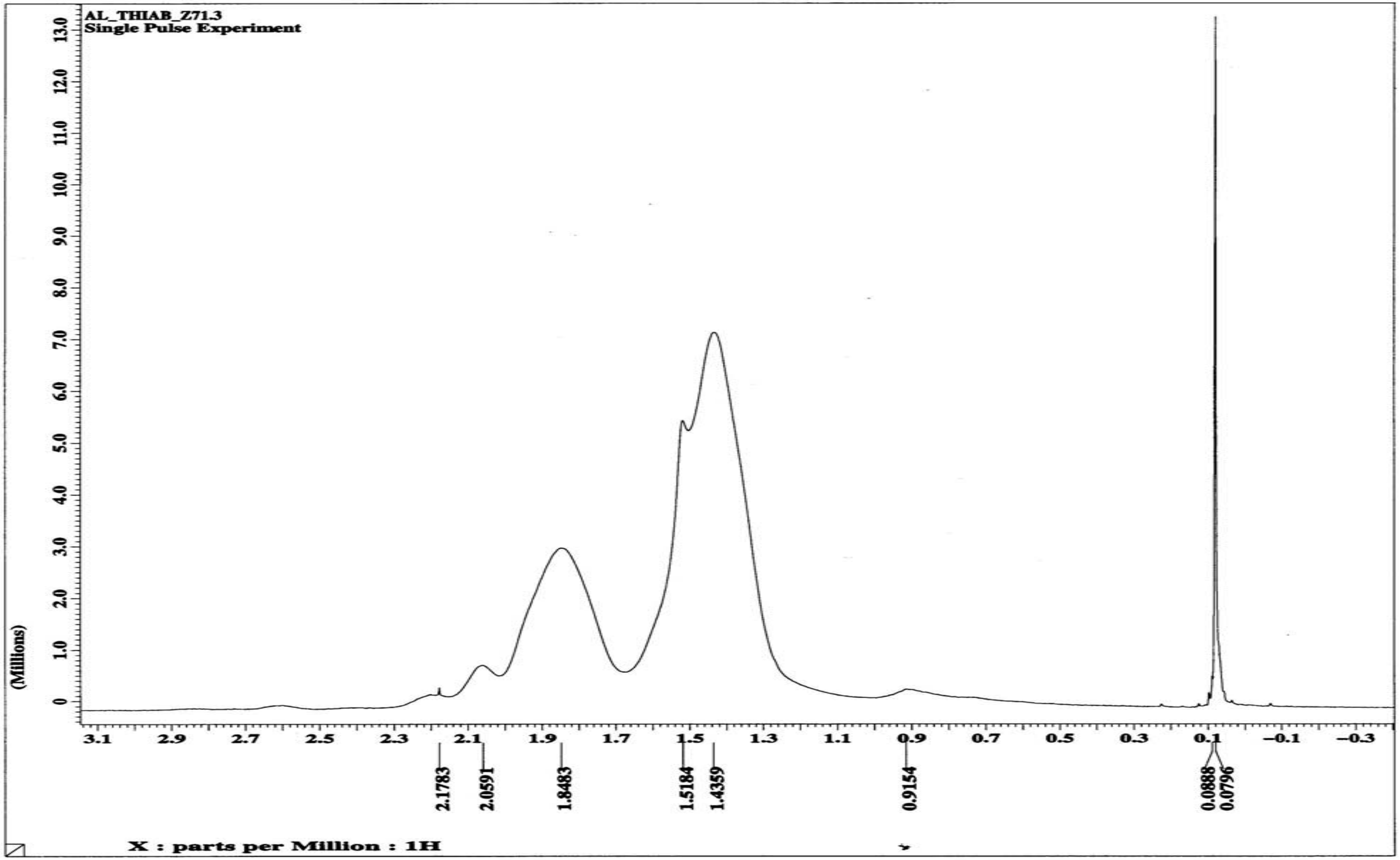
طيف ^{1}H-NMR للبوليمر المشترك DBTM/BA



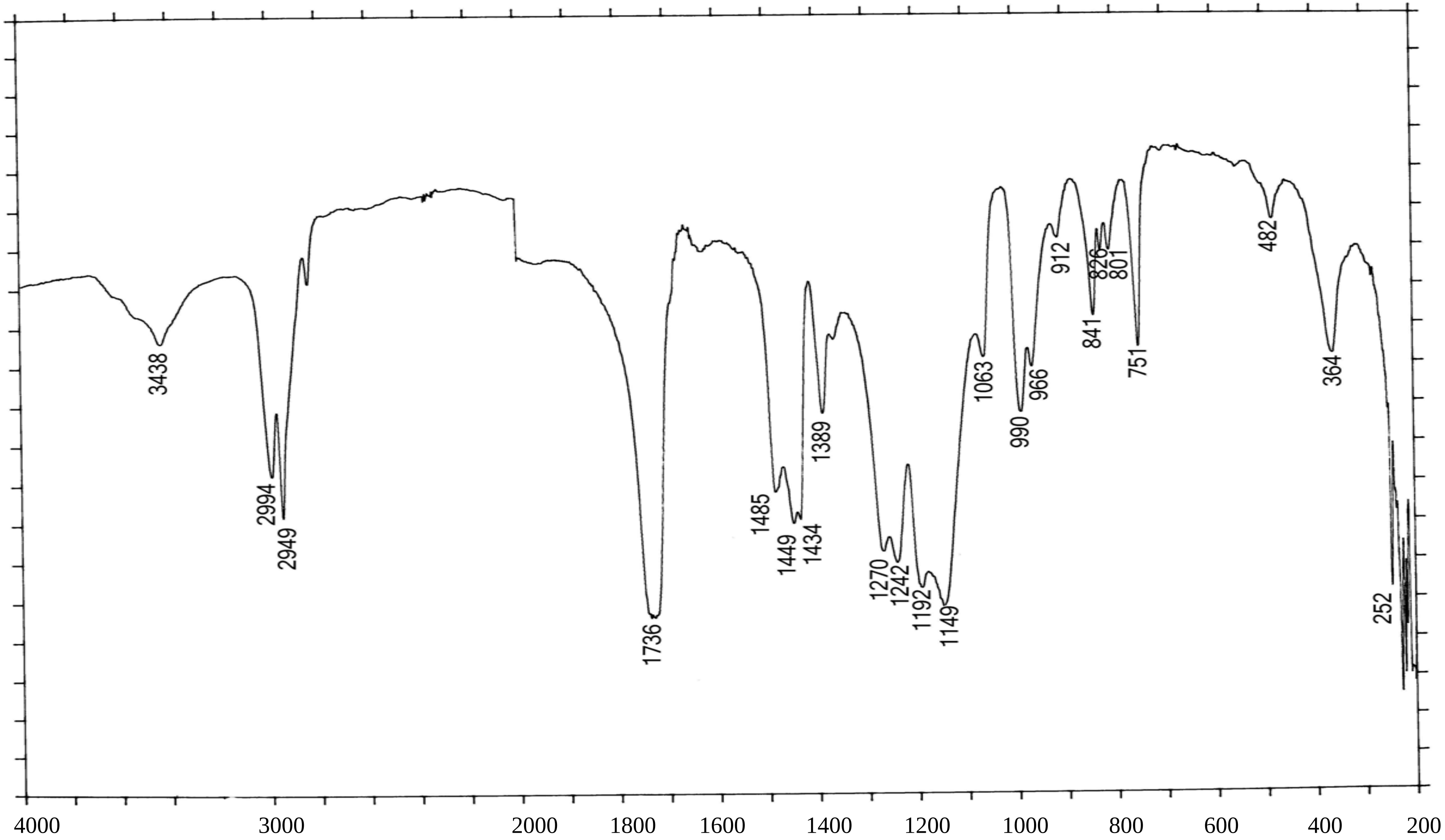
طيف IR للبوليمر المشترك DBTM/ST



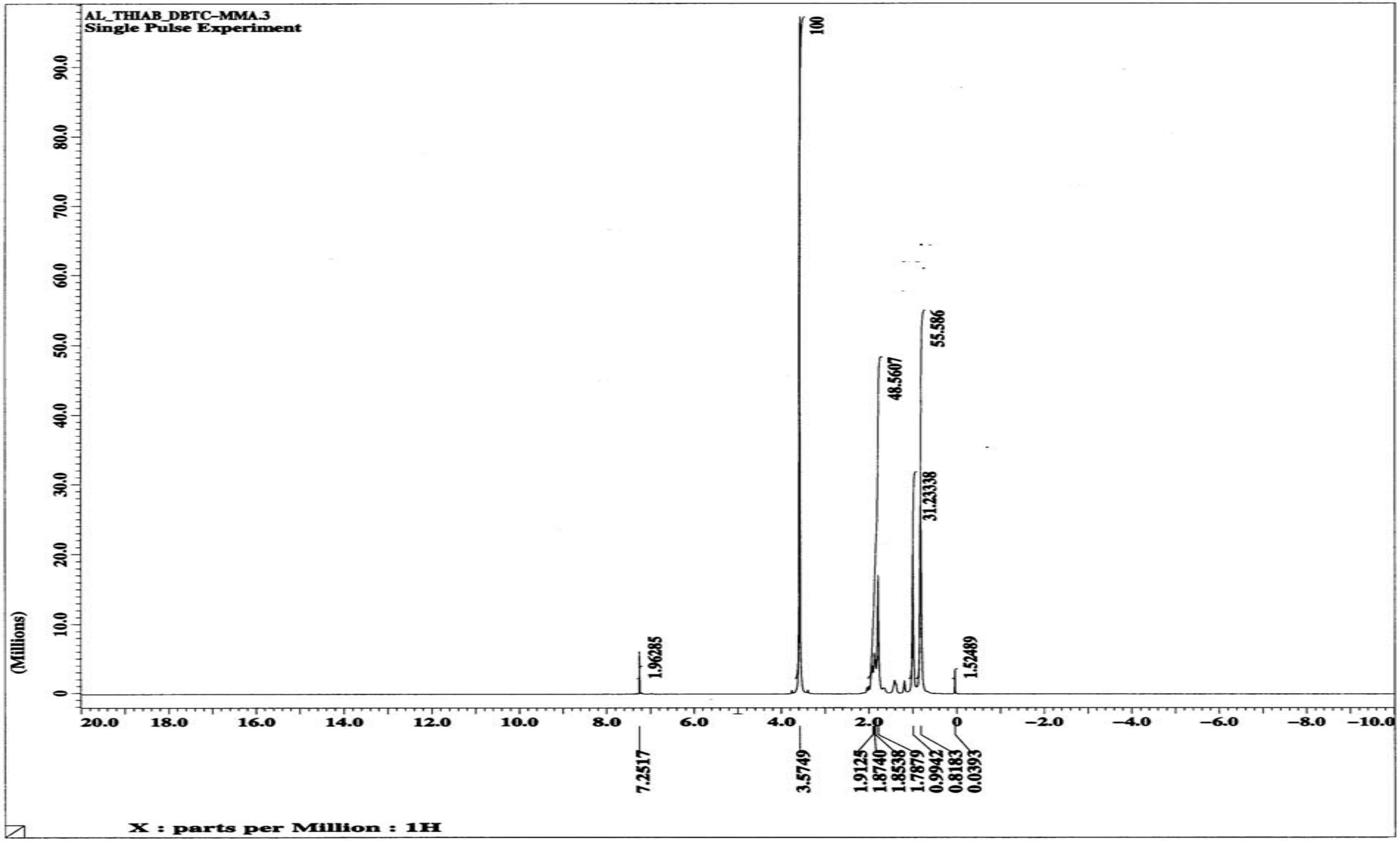
طيف ^{1}H-NMR للبوليمر المشترك DBTM/ST



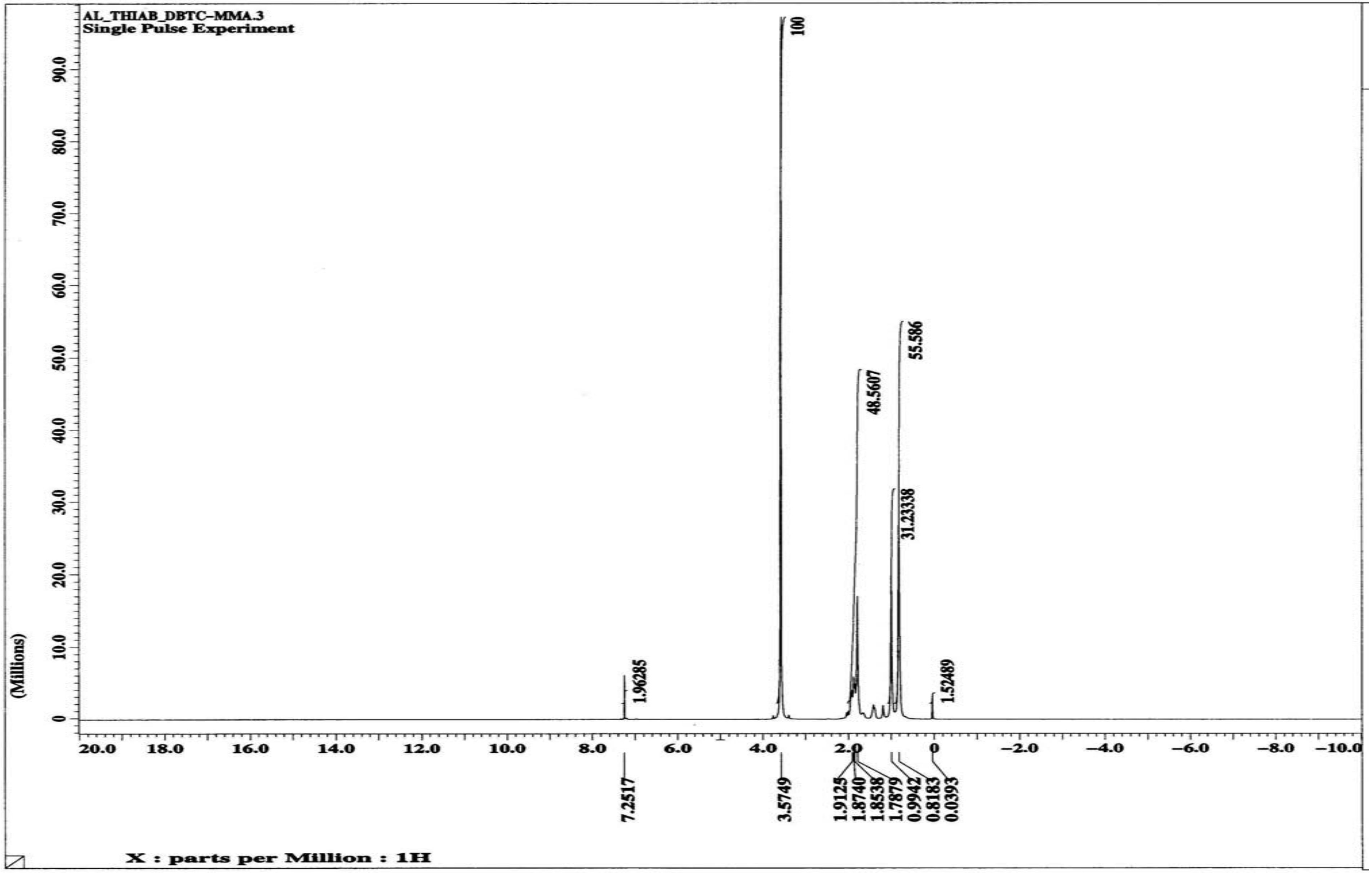
طيف ^{1}H-NMR للبوليمر المشترك DBTM/ST



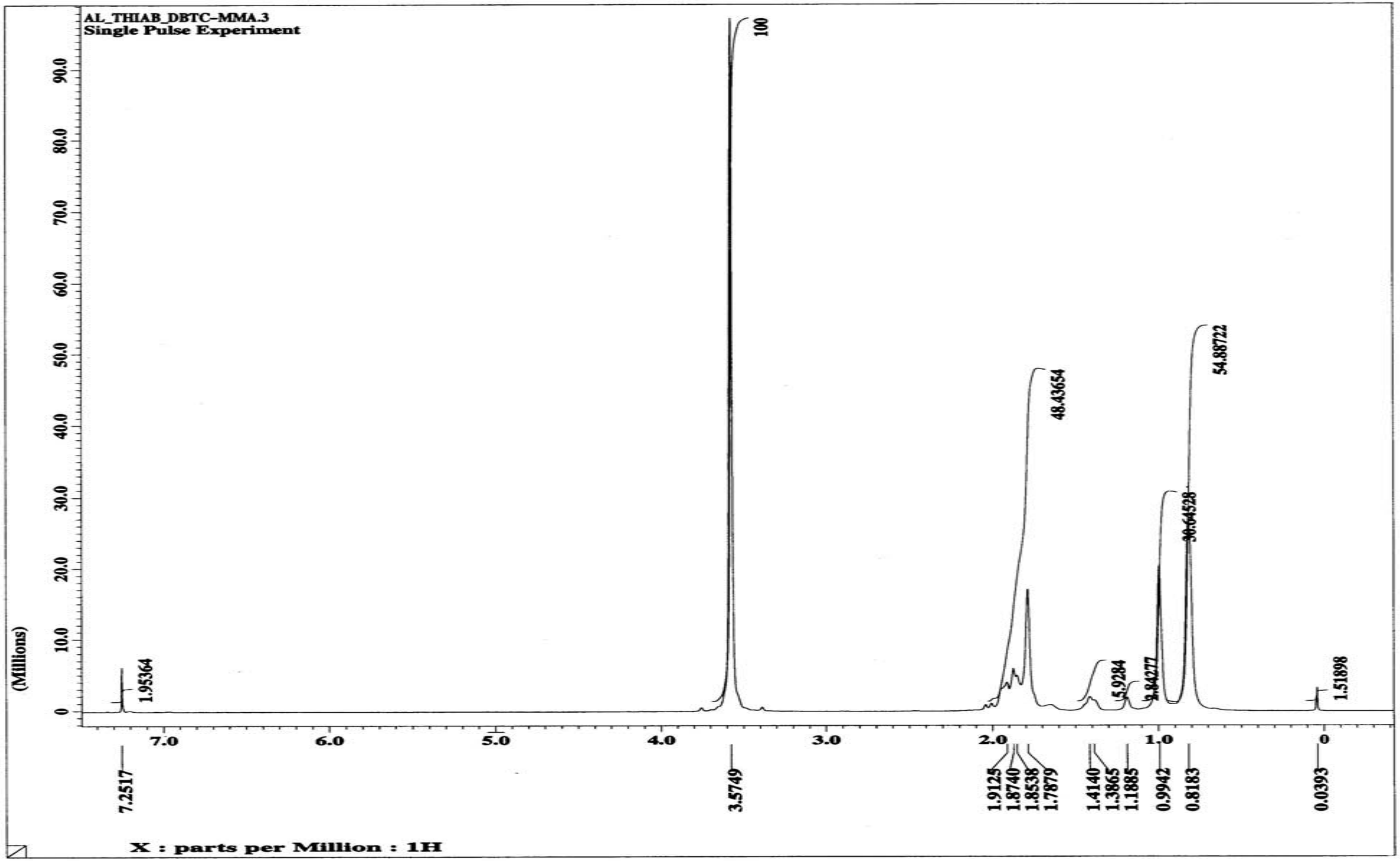
طيف IR للبوليمر المشترك DBTC/MMA



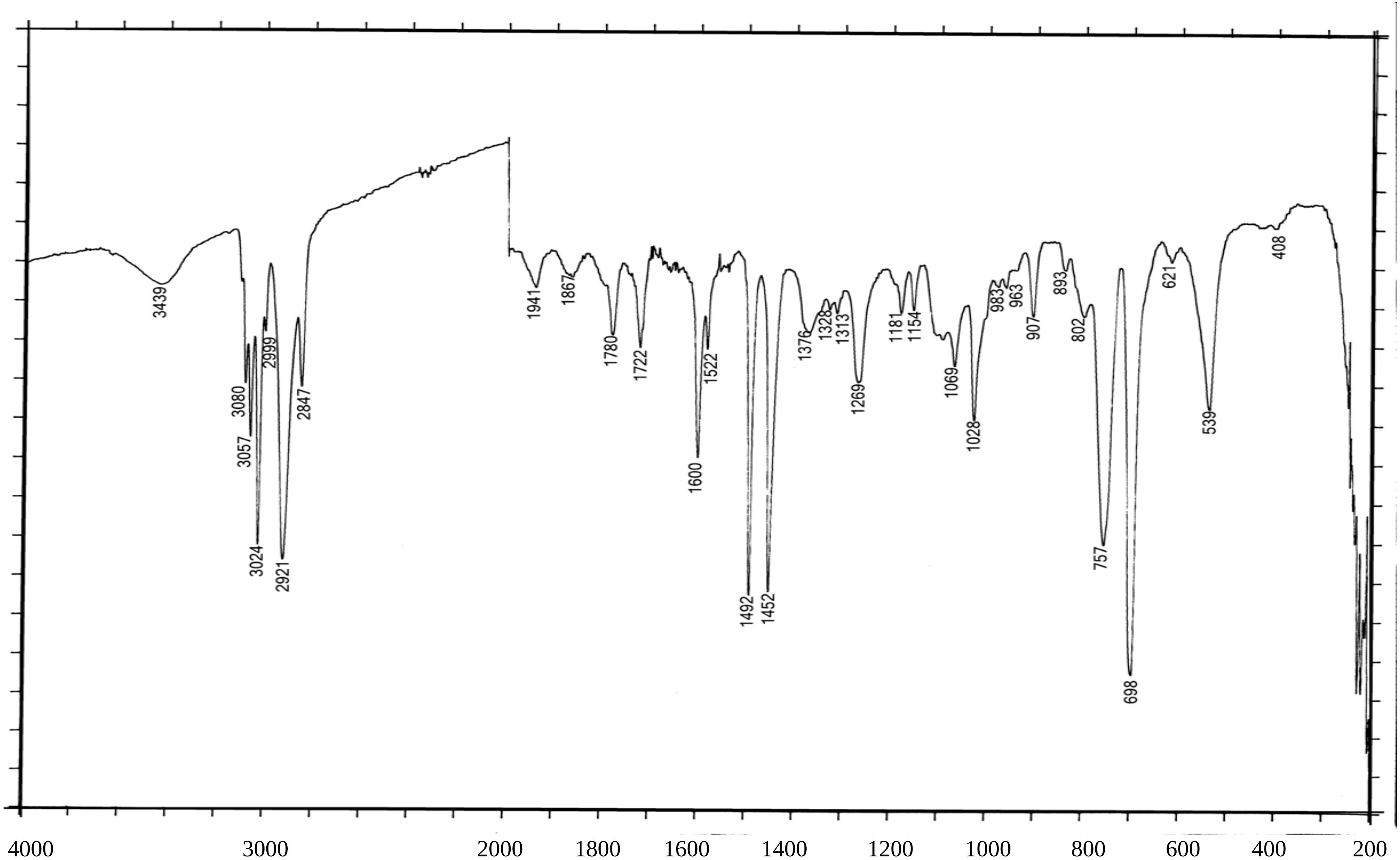
طيف ^{1}H-NMR للبوليمر المشترك DBTC/MMA



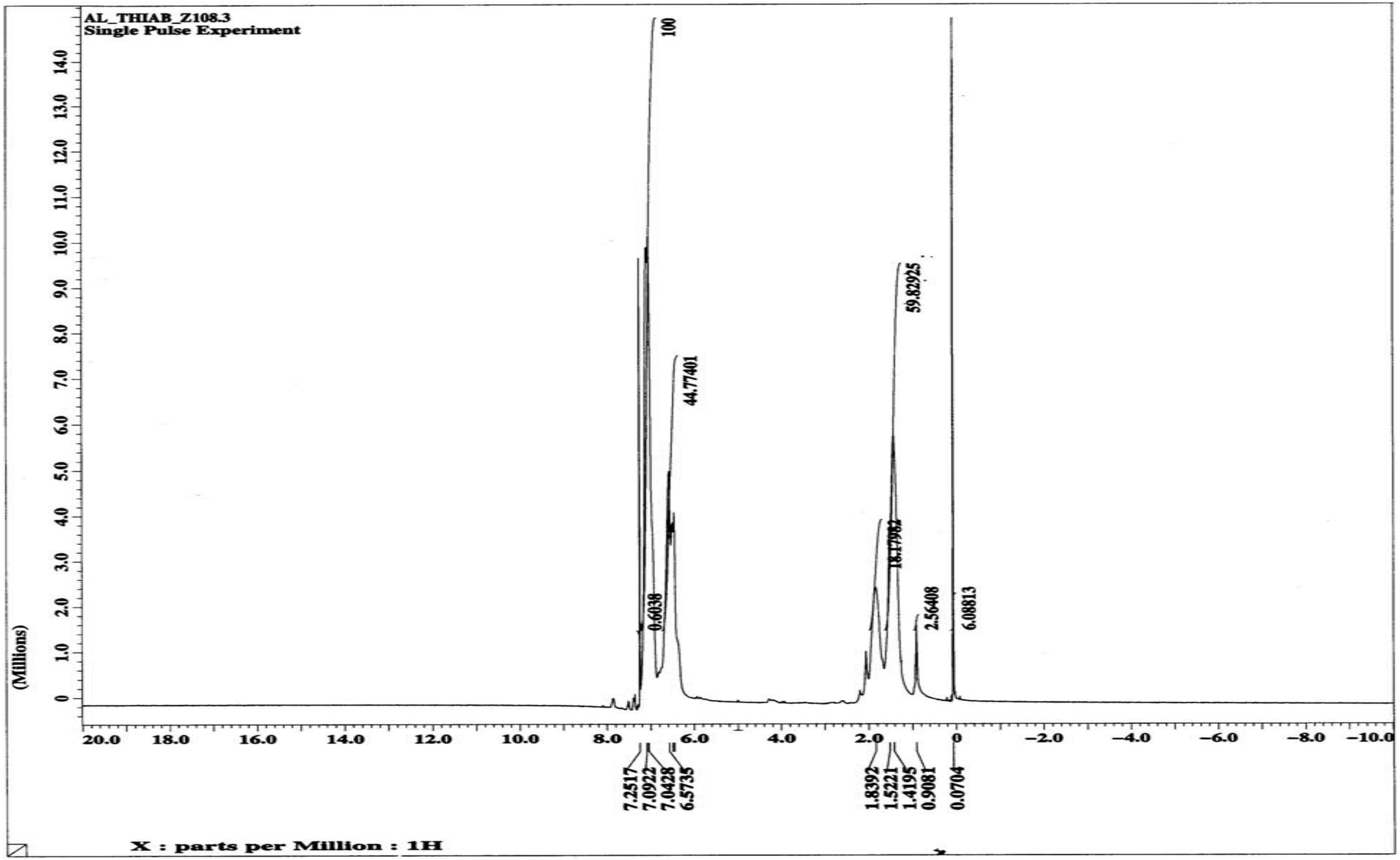
طيف ^{1}H-NMR للبوليمر المشترك DBTC/MMA



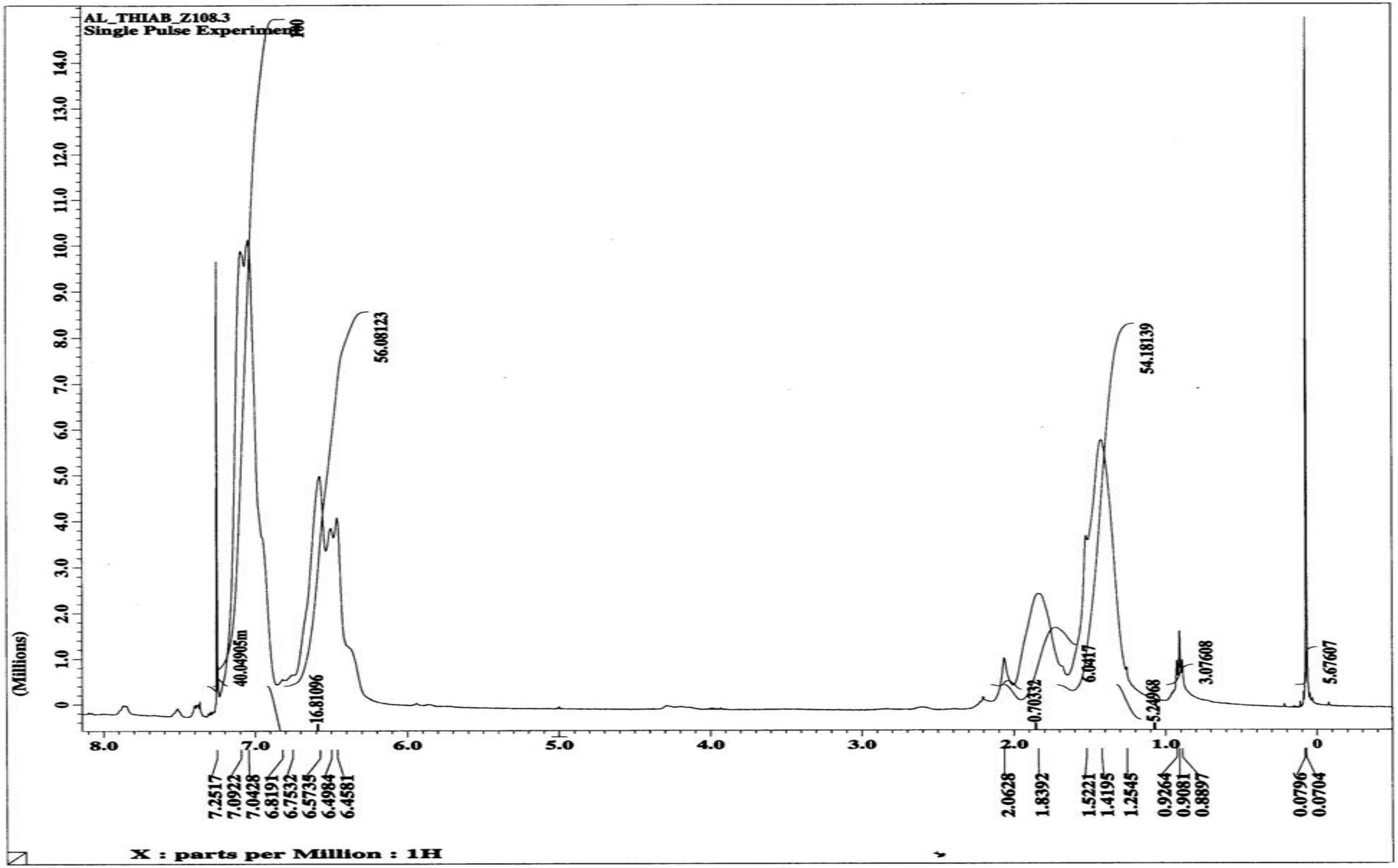
طيف 1H-NMR للبوليمر المشترك DBTC/MMA



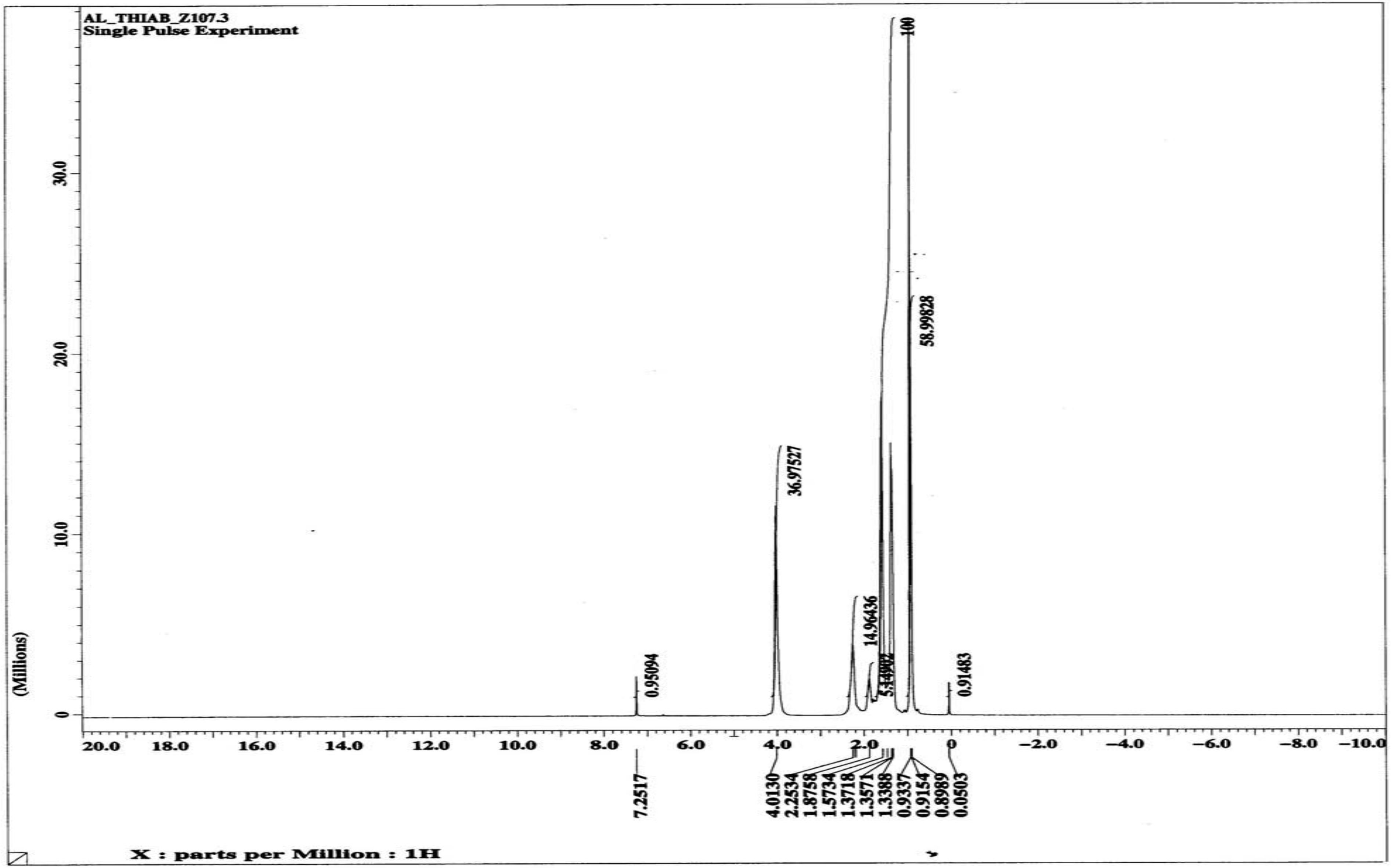
طيف IR للبوليمر المشترك DBTC/ST



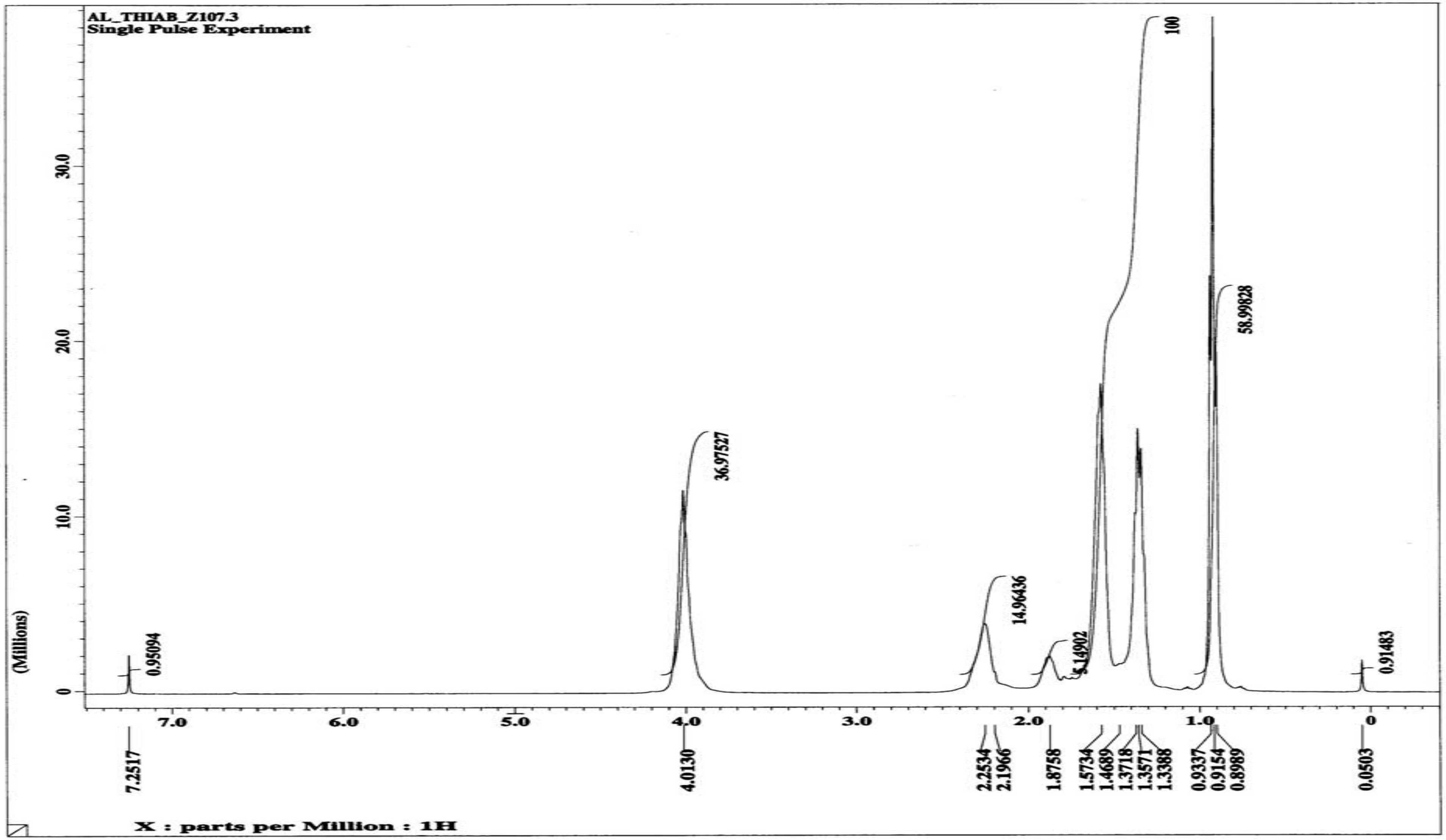
طيف ^{1}H-NMR للبوليمر المشترك DBTC/ST



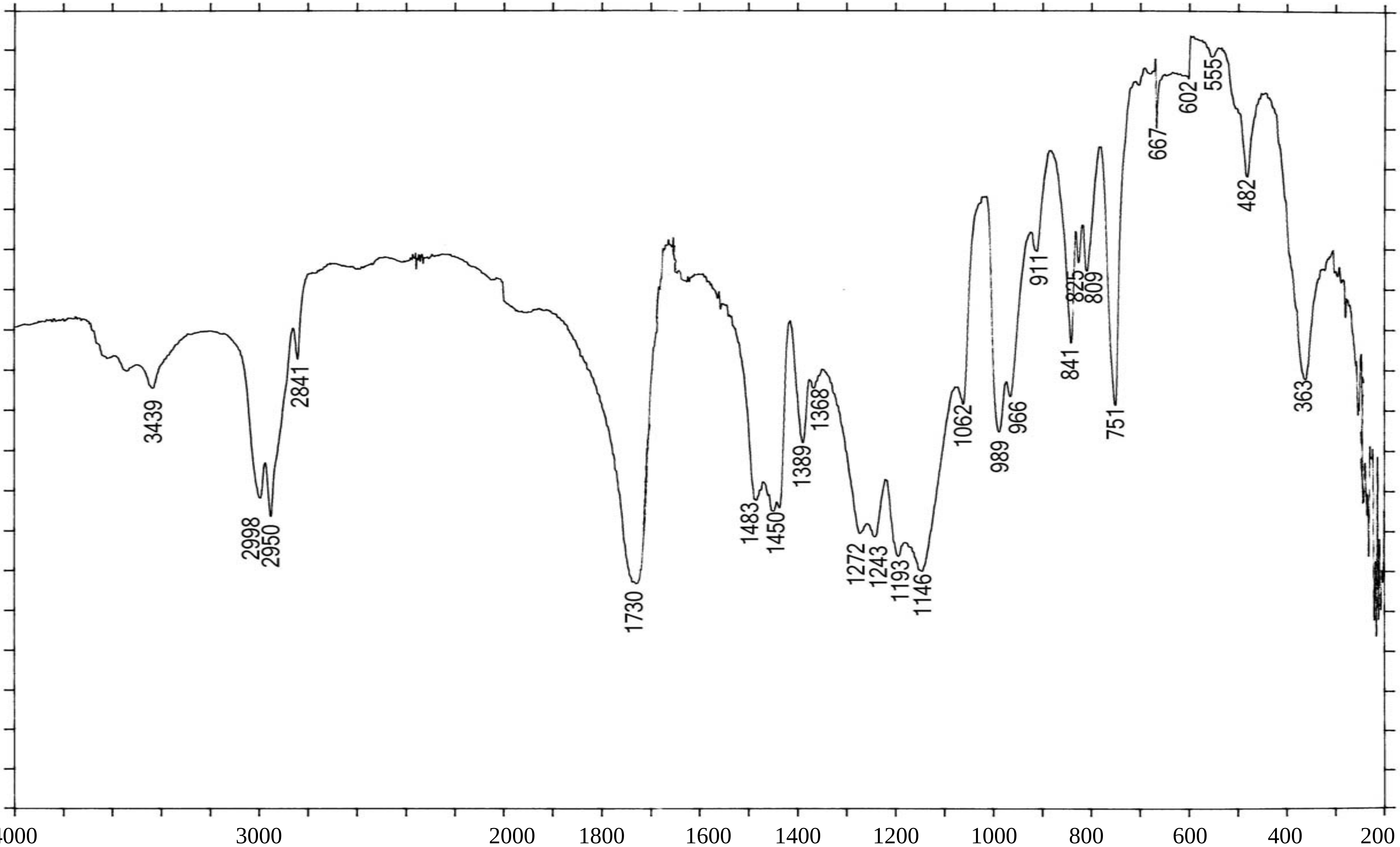
طيف ^{1}H-NMR للبوليمر المشترك DBTC/ST



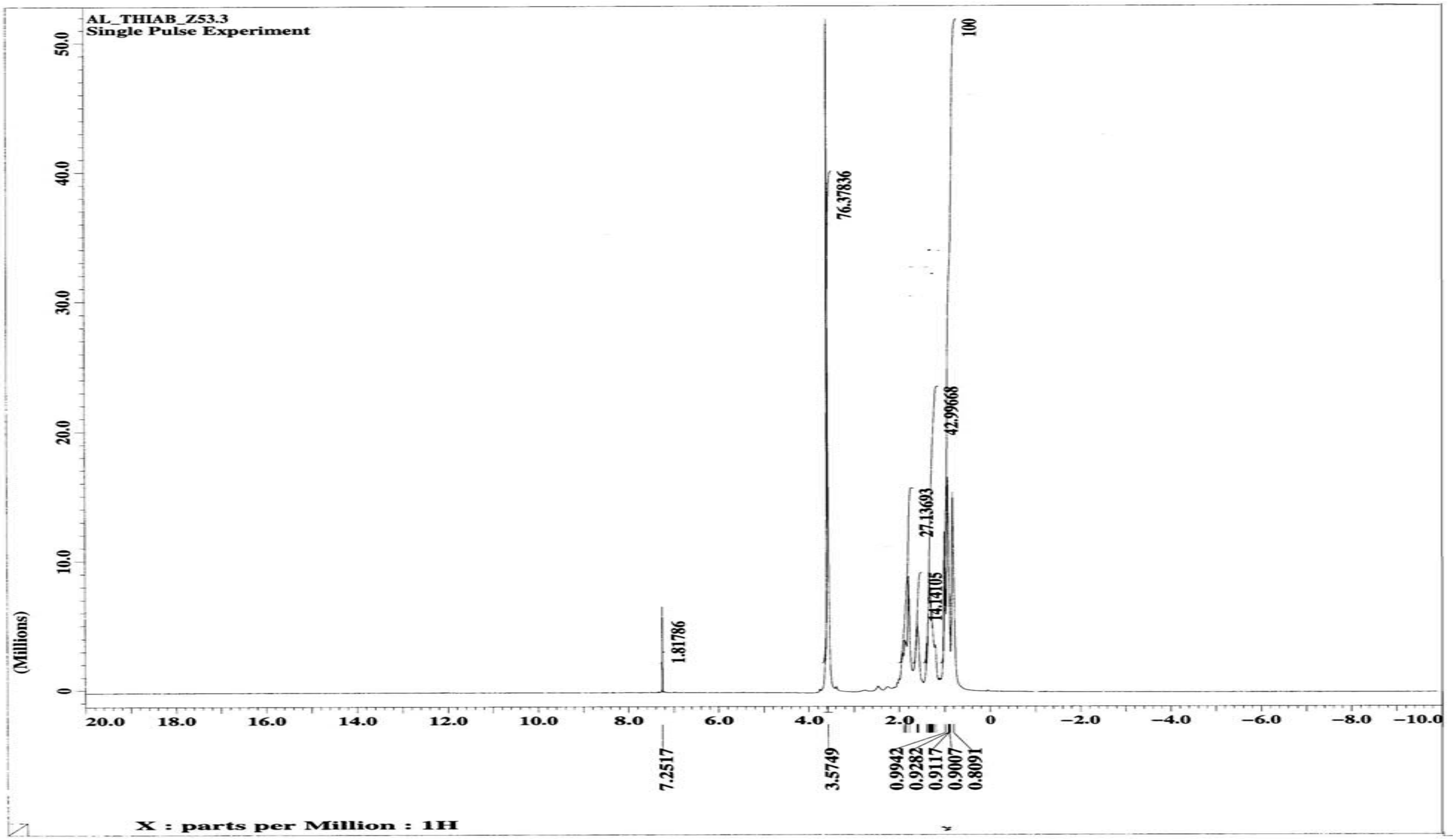
طيف ^{1}H-NMR للبوليمر المشترك DBTC/BA



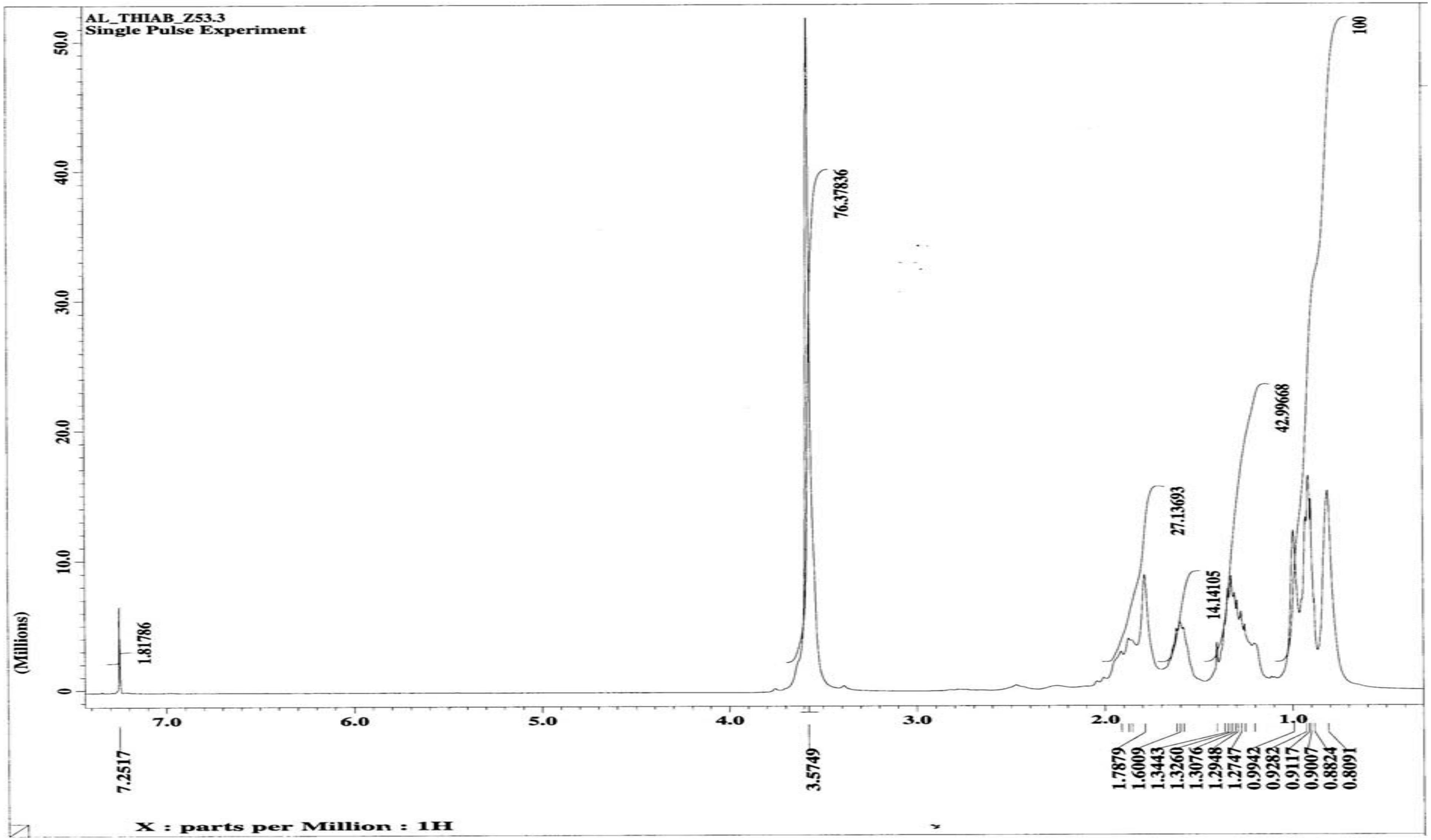
طيف ^{1}H-NMR للبوليمر المشترك DBTC/BA



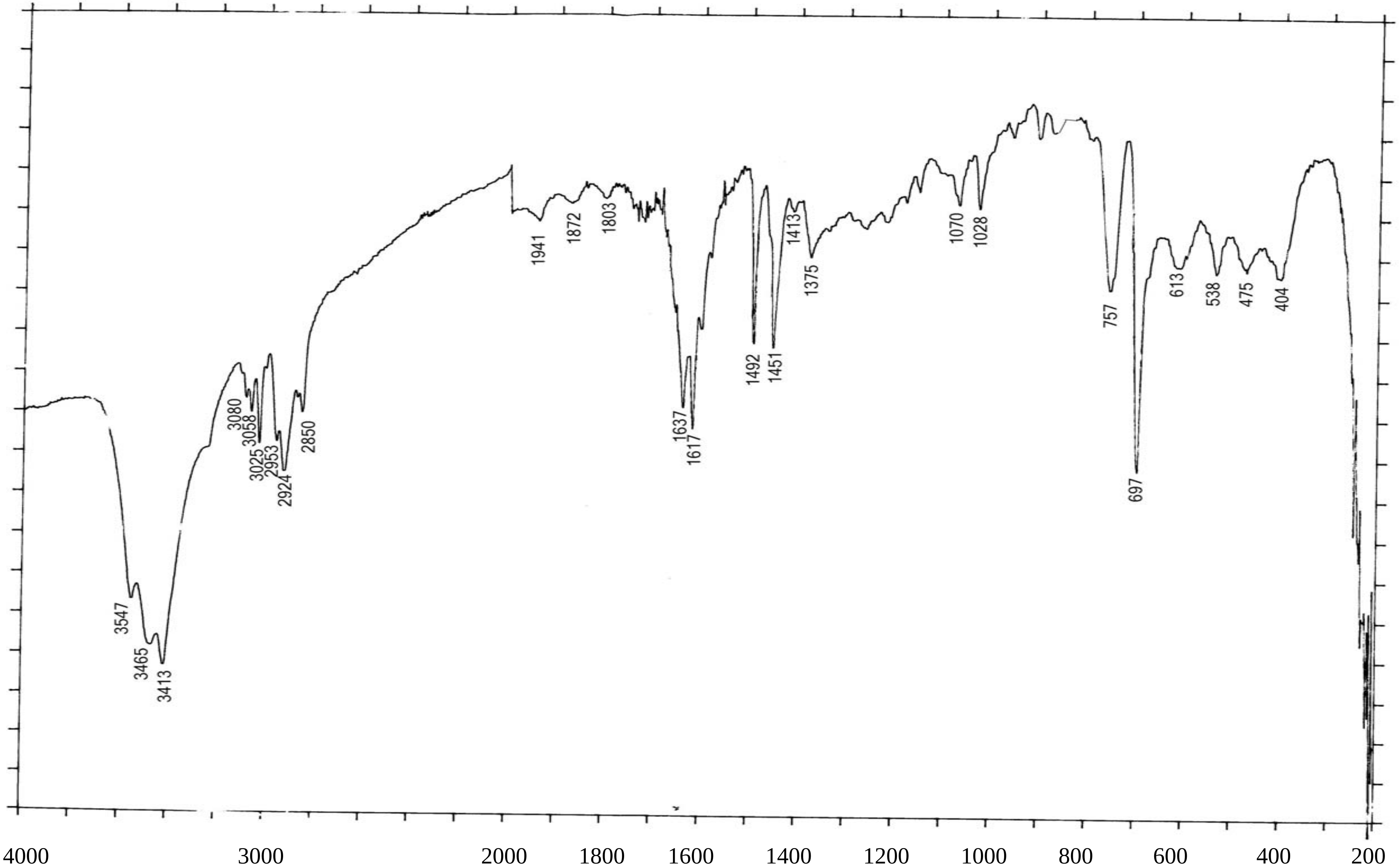
طيف IR للبوليمر المشترك DTBTI/MMA



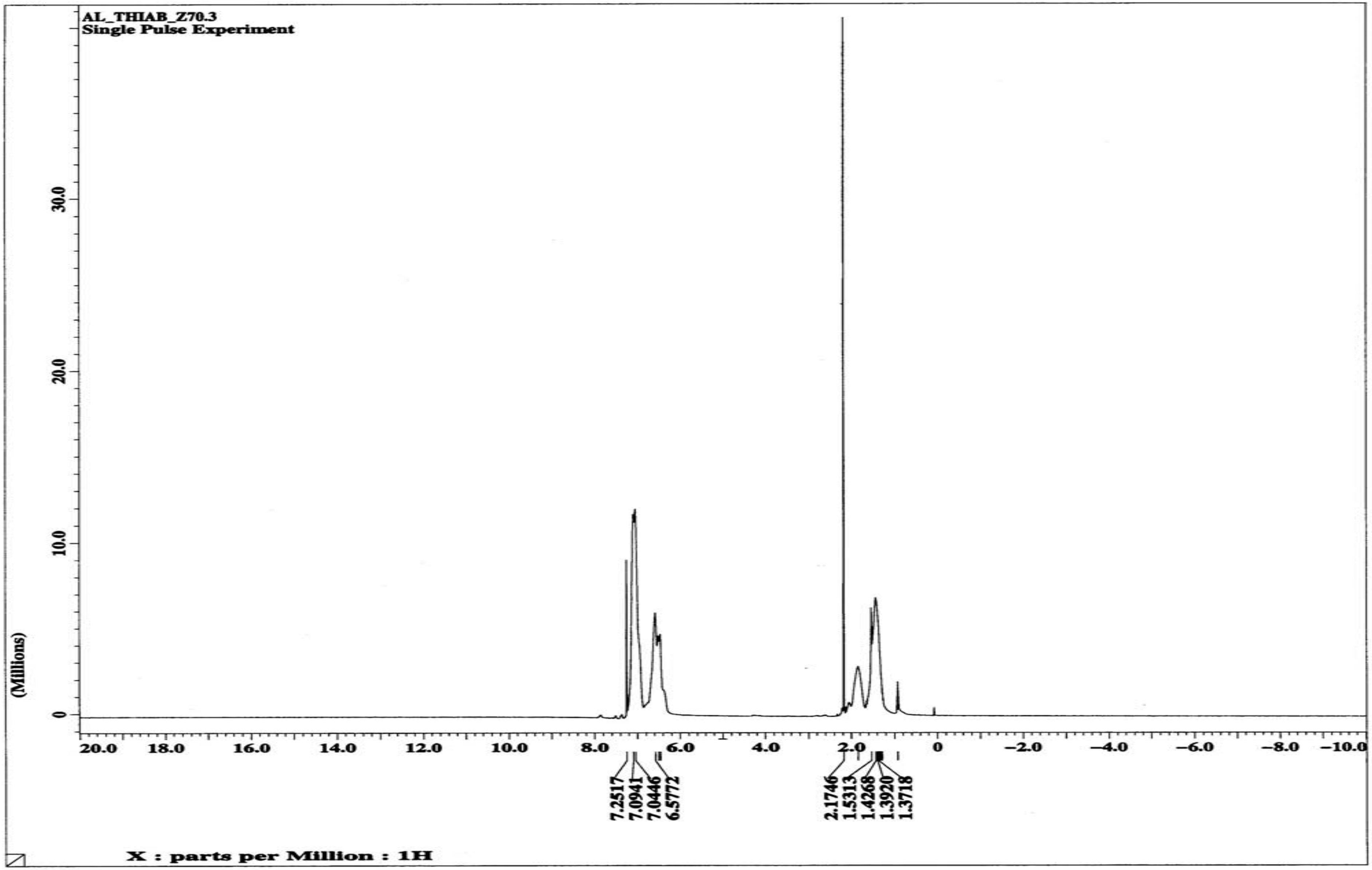
طيف ^{1}H-NMR للبوليمر المشترك DTBTI/MMA



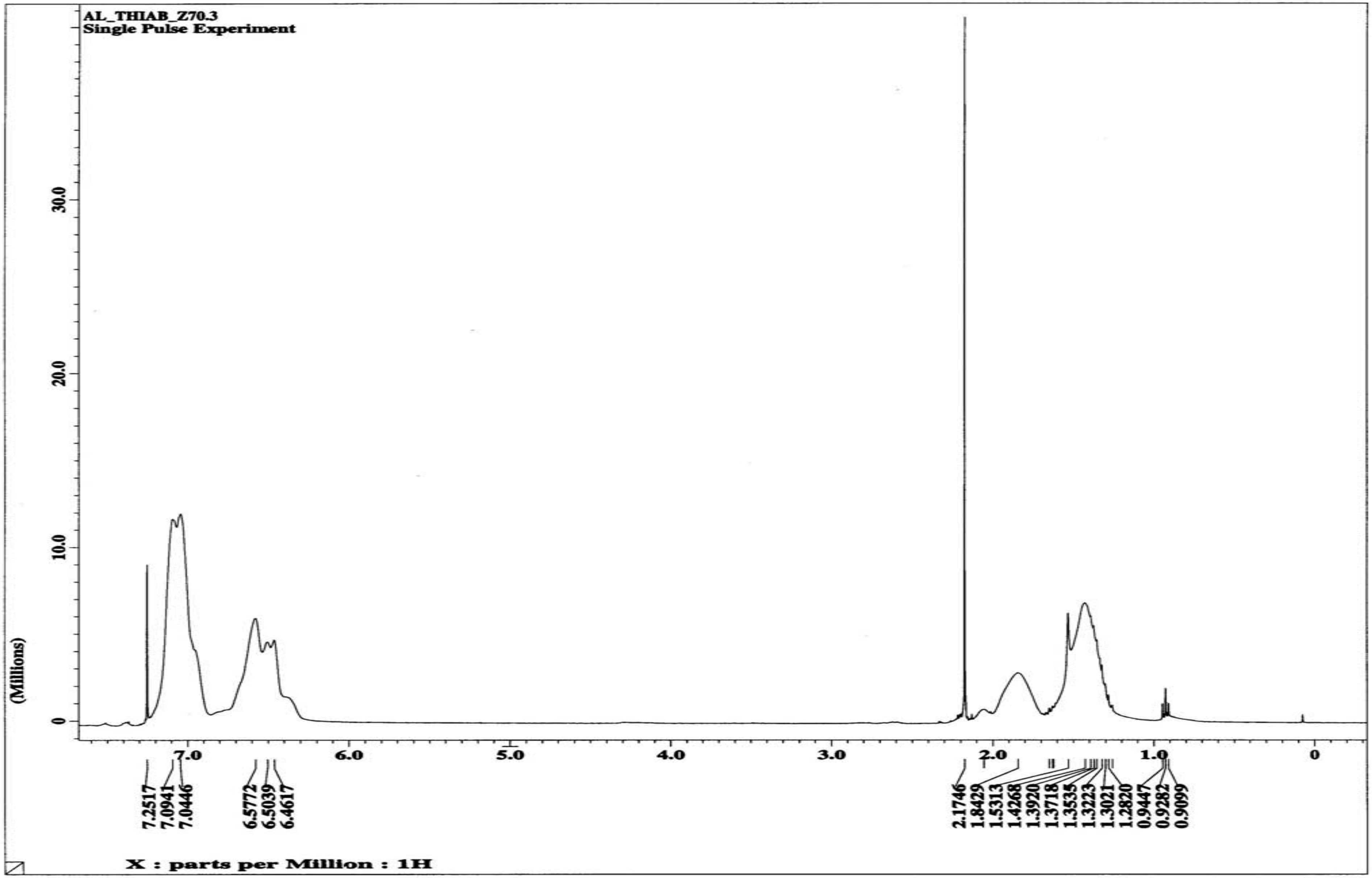
طيف ^{1}H-NMR للبوليمر المشترك DTBTI/MMA



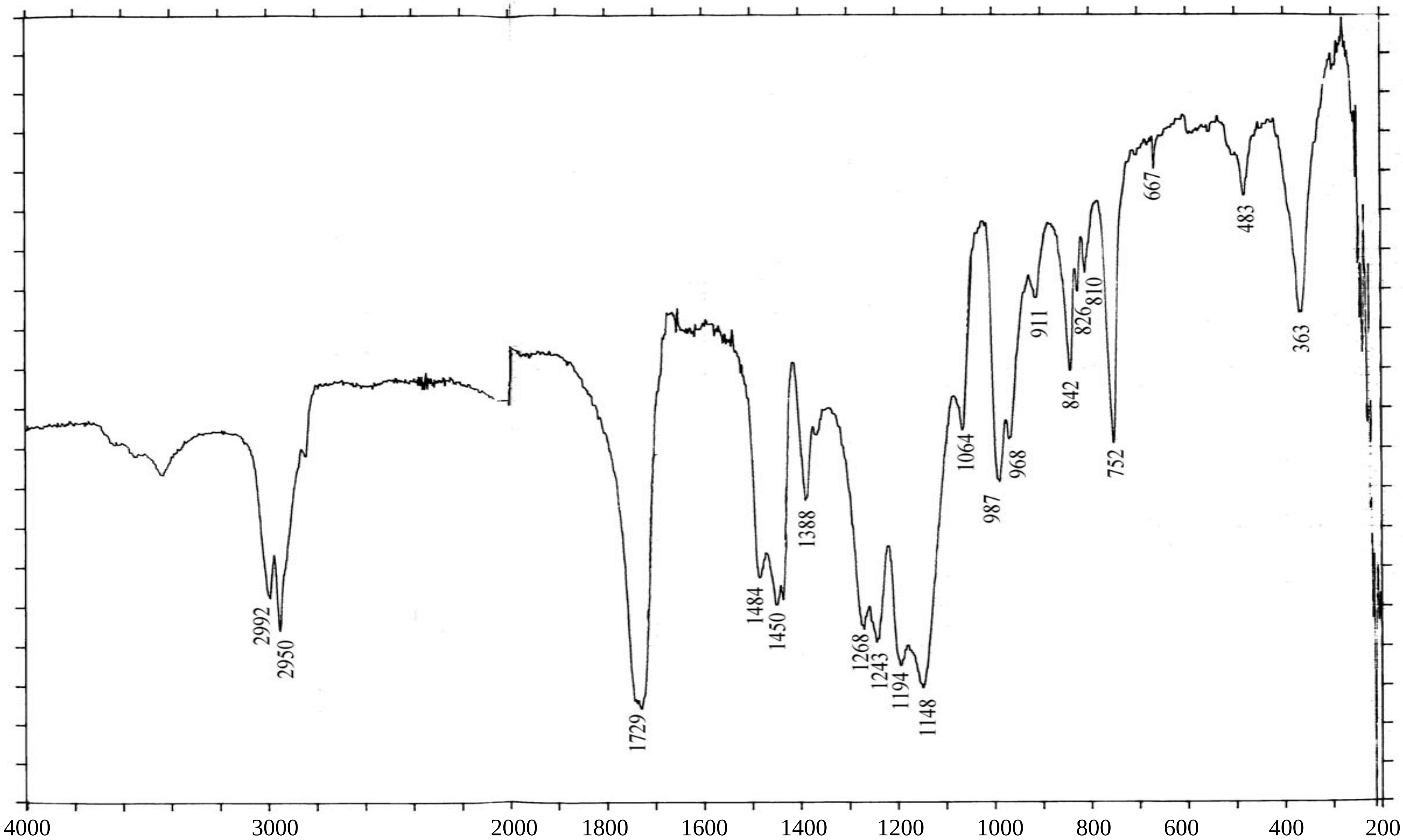
طيف IR للبوليمر المشترك DTBT٨ST



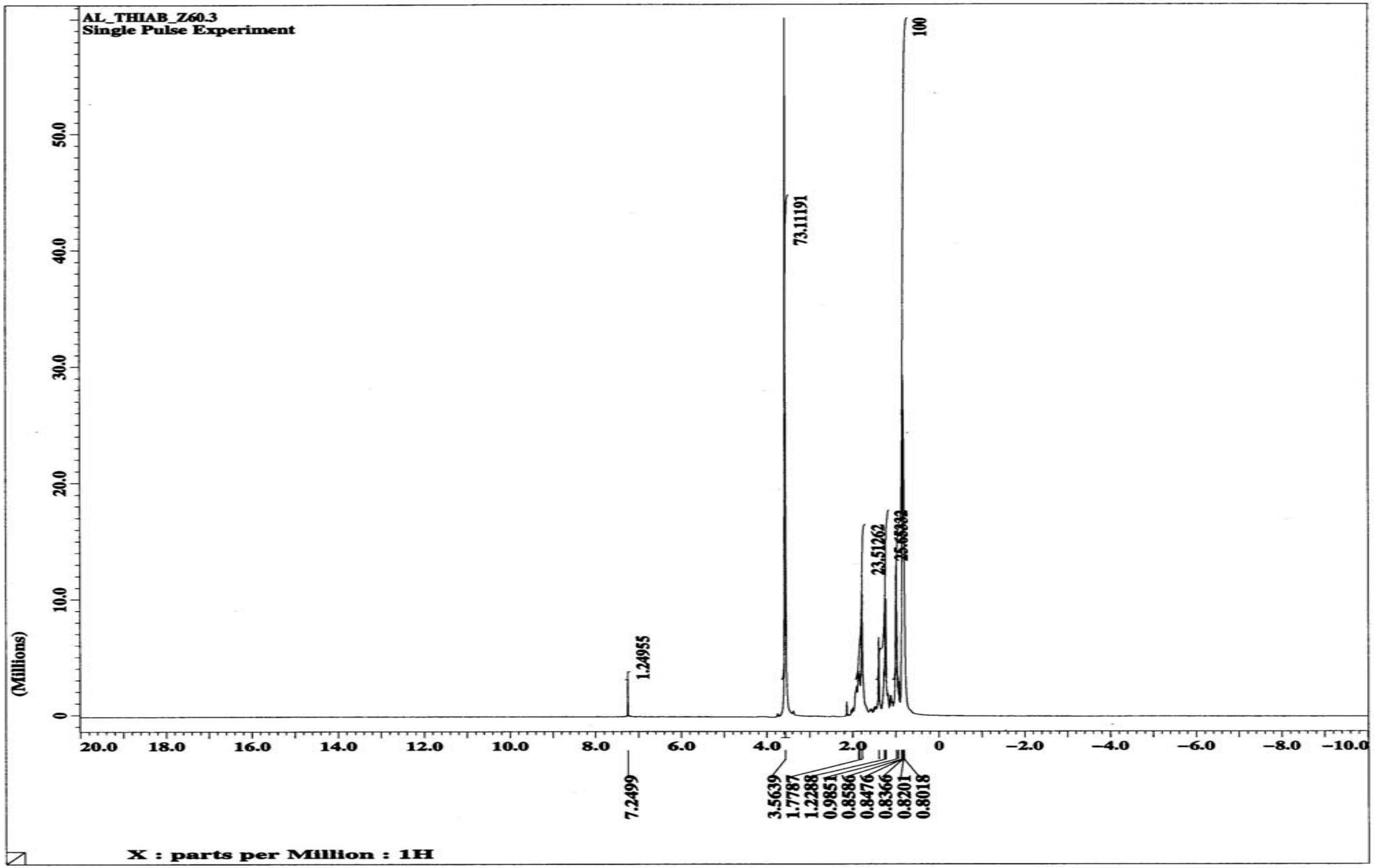
طيف ^{1}H-NMR للبوليمر المشترك DTBTI/ST



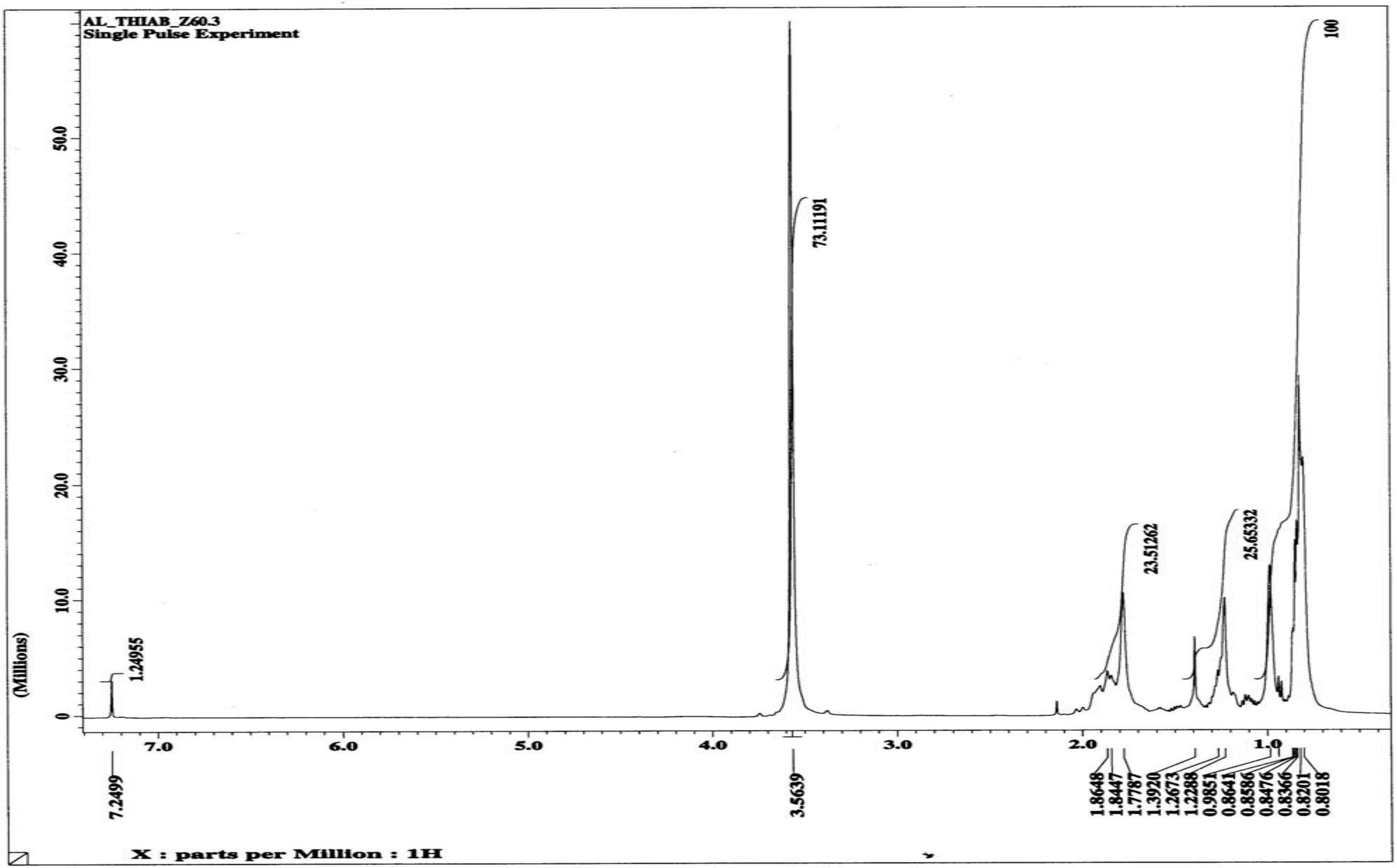
طيف ^{1}H-NMR للبوليمر المشترك DTBTI/ST



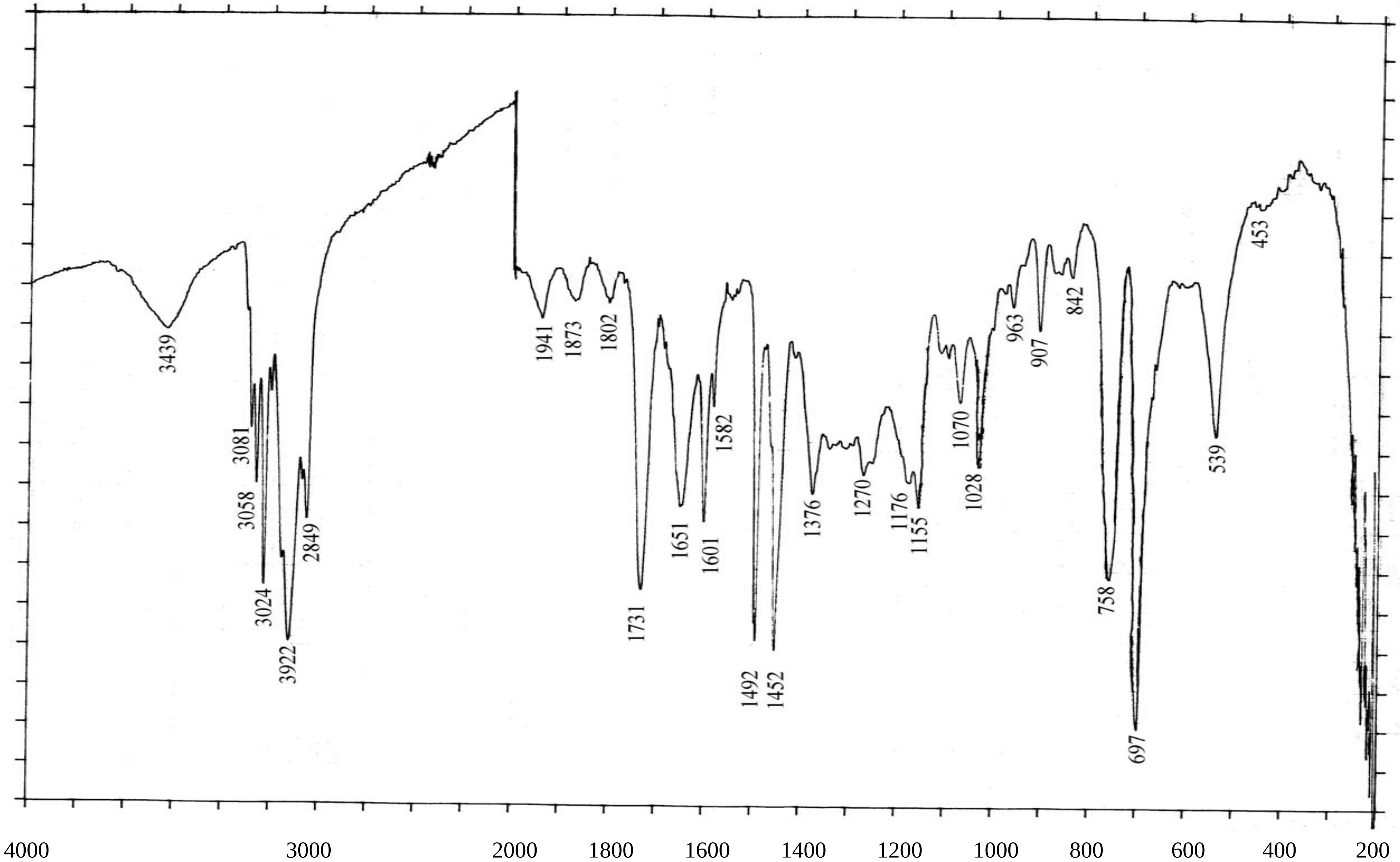
طيف IR للبوليمر المشترك METBTF/MMA



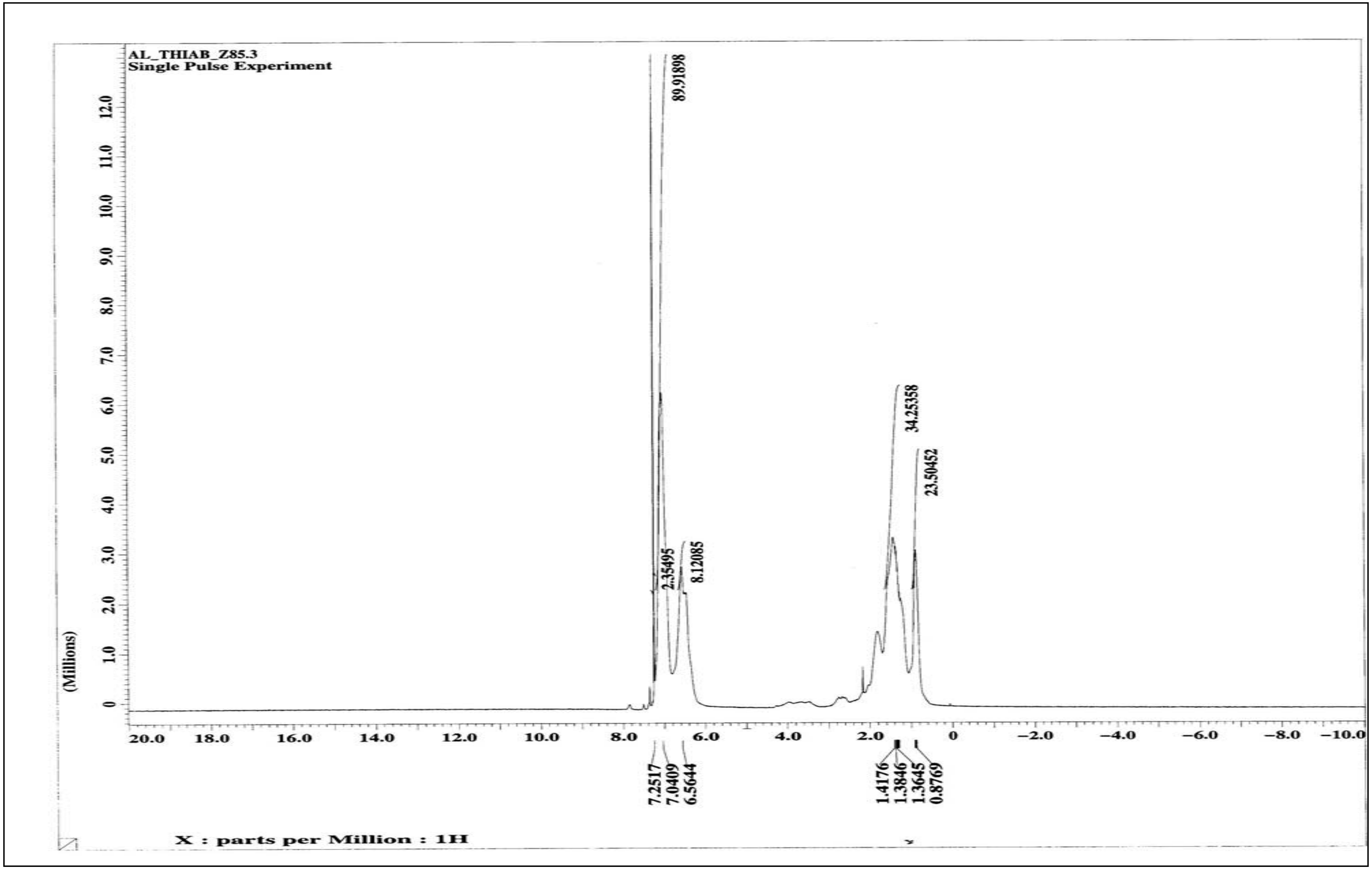
طيف ^{1}H-NMR للبوليمر المشترك METBTF/MMA



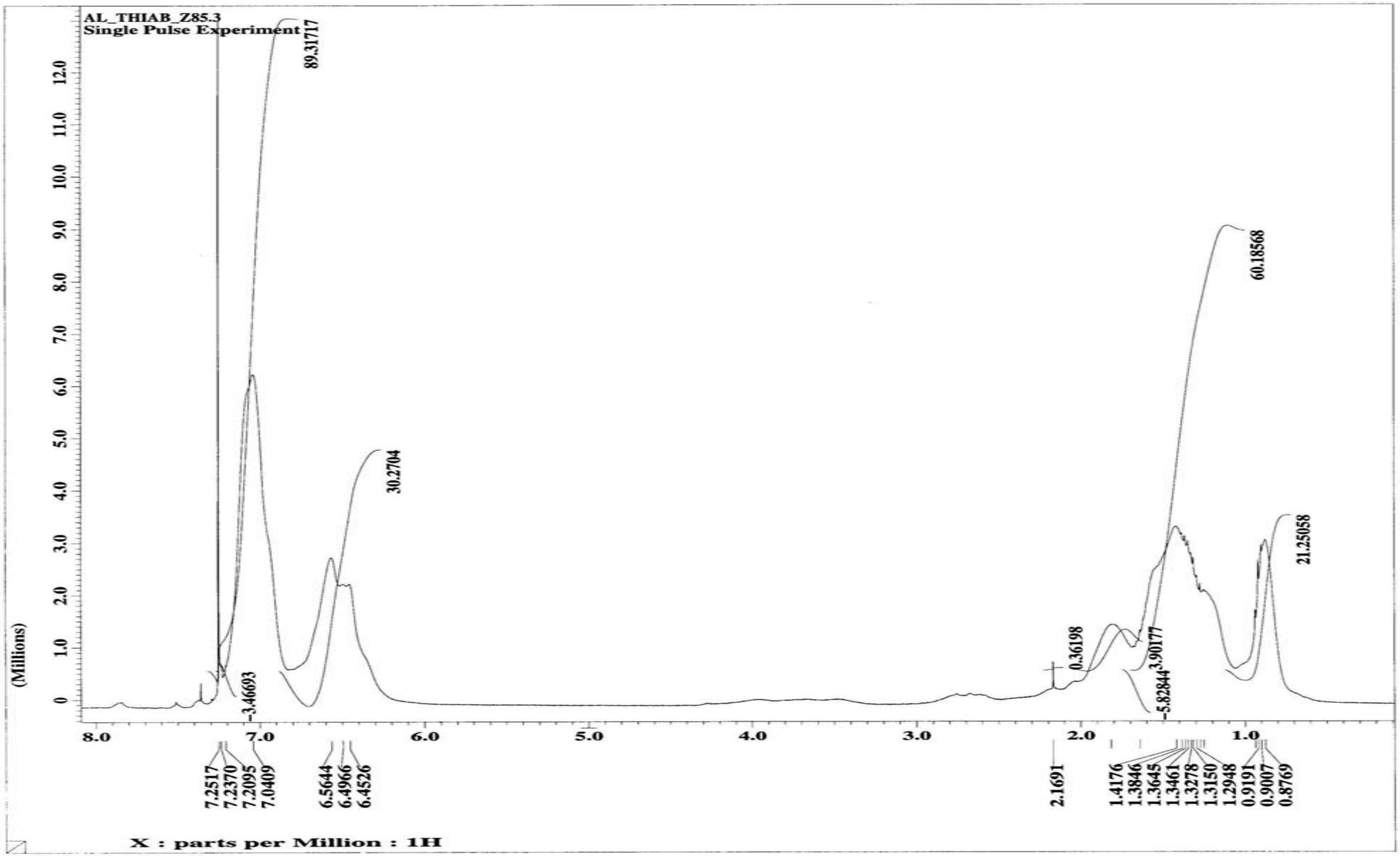
طيف ^{1}H-NMR للبوليمر المشترك METBTF/MMA



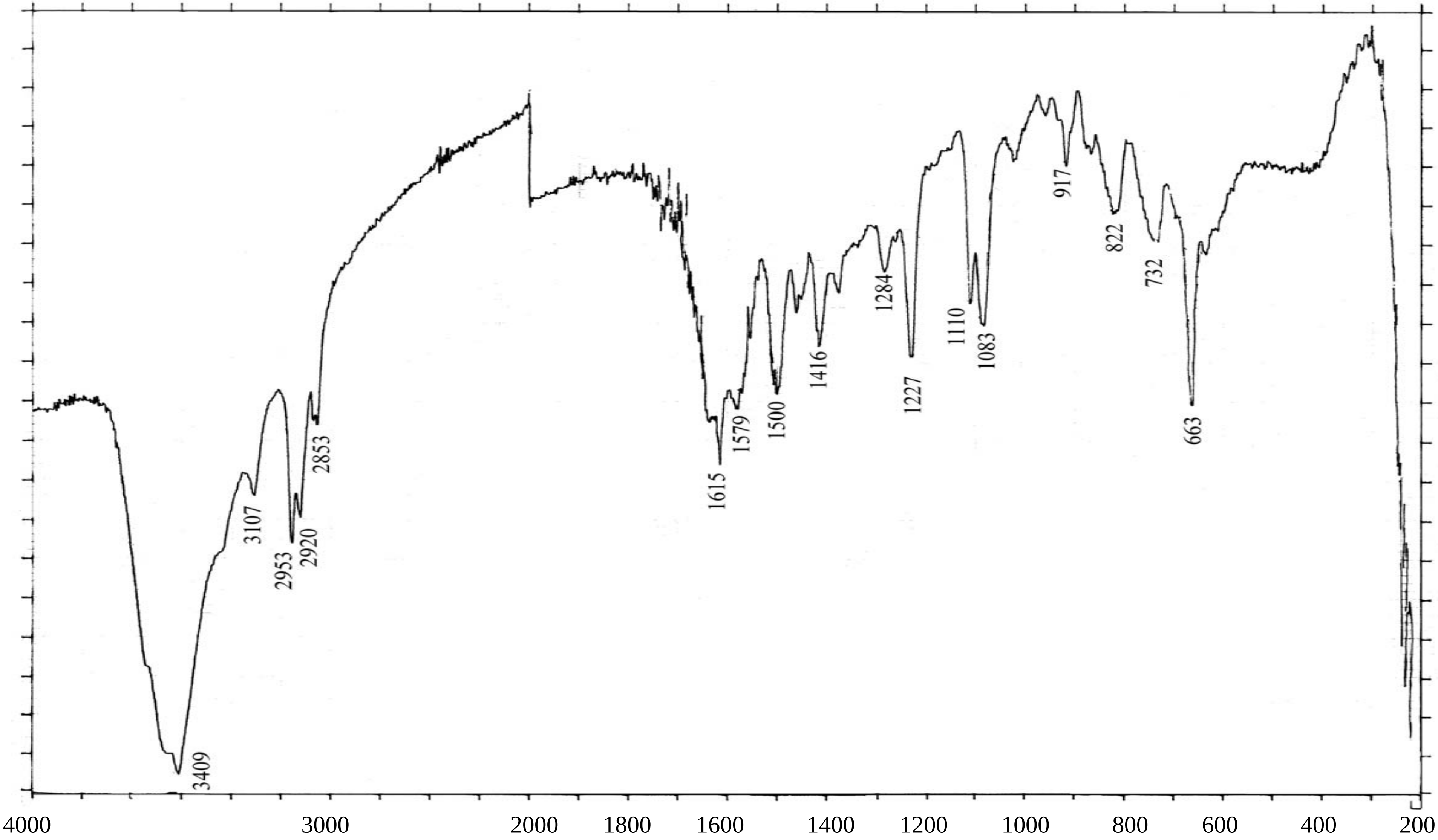
طيف IR للبوليمر المشترك METBTF/ST



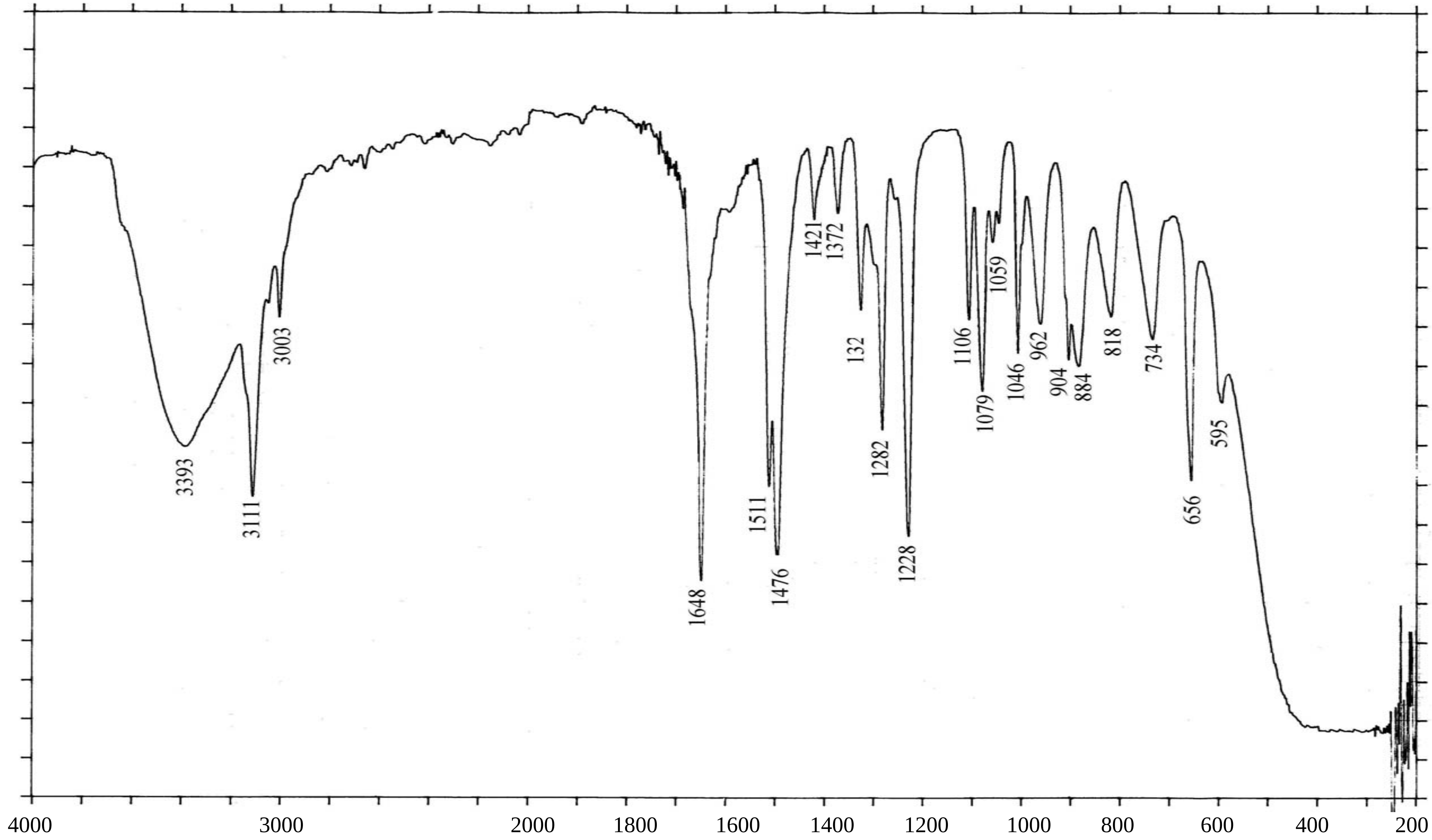
طيف ^{1}H-NMR للبوليمر المشترك METBTF/ST



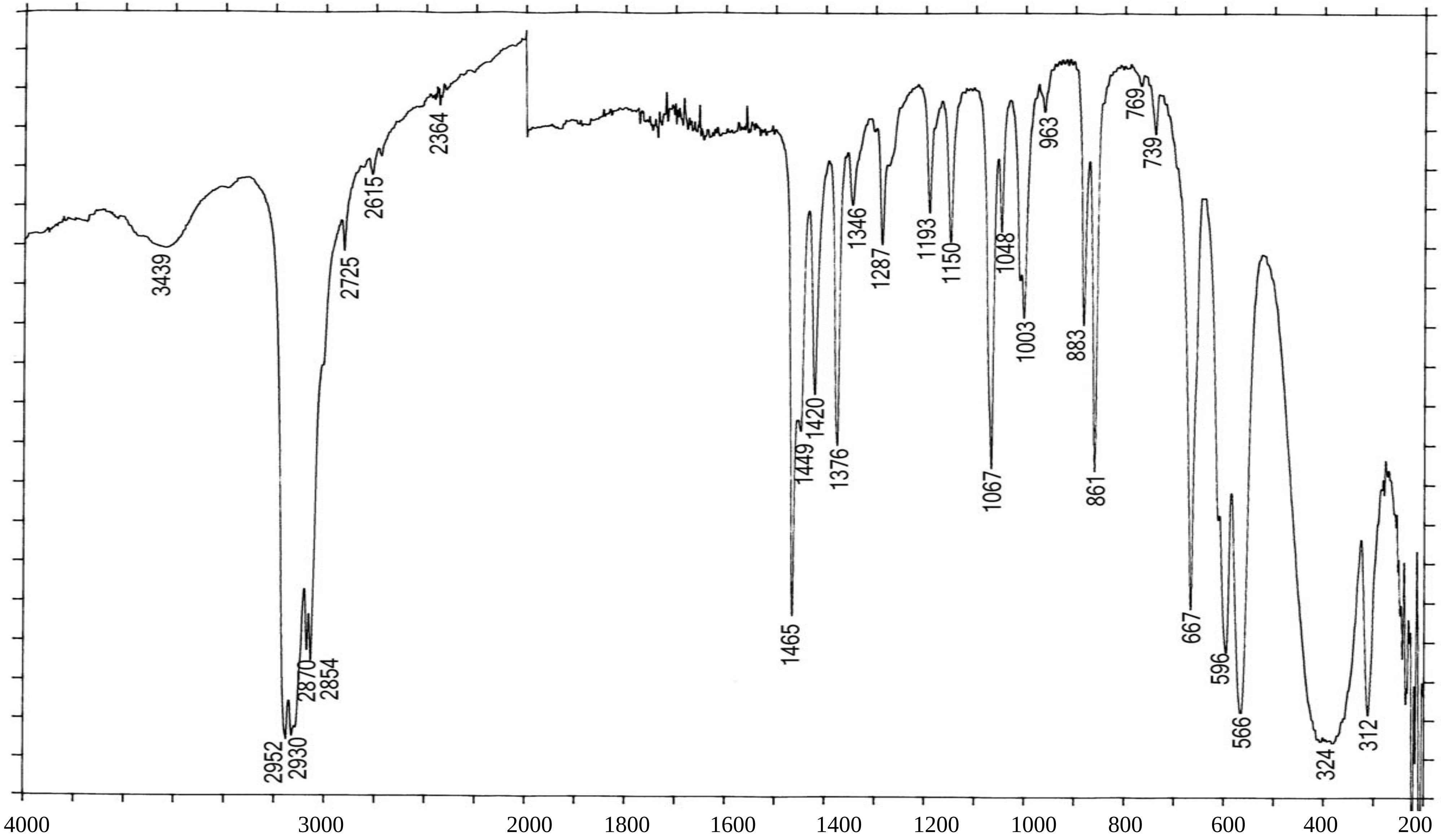
طيف ^{1}H-NMR للبوليمر المشترك METBTF/ST



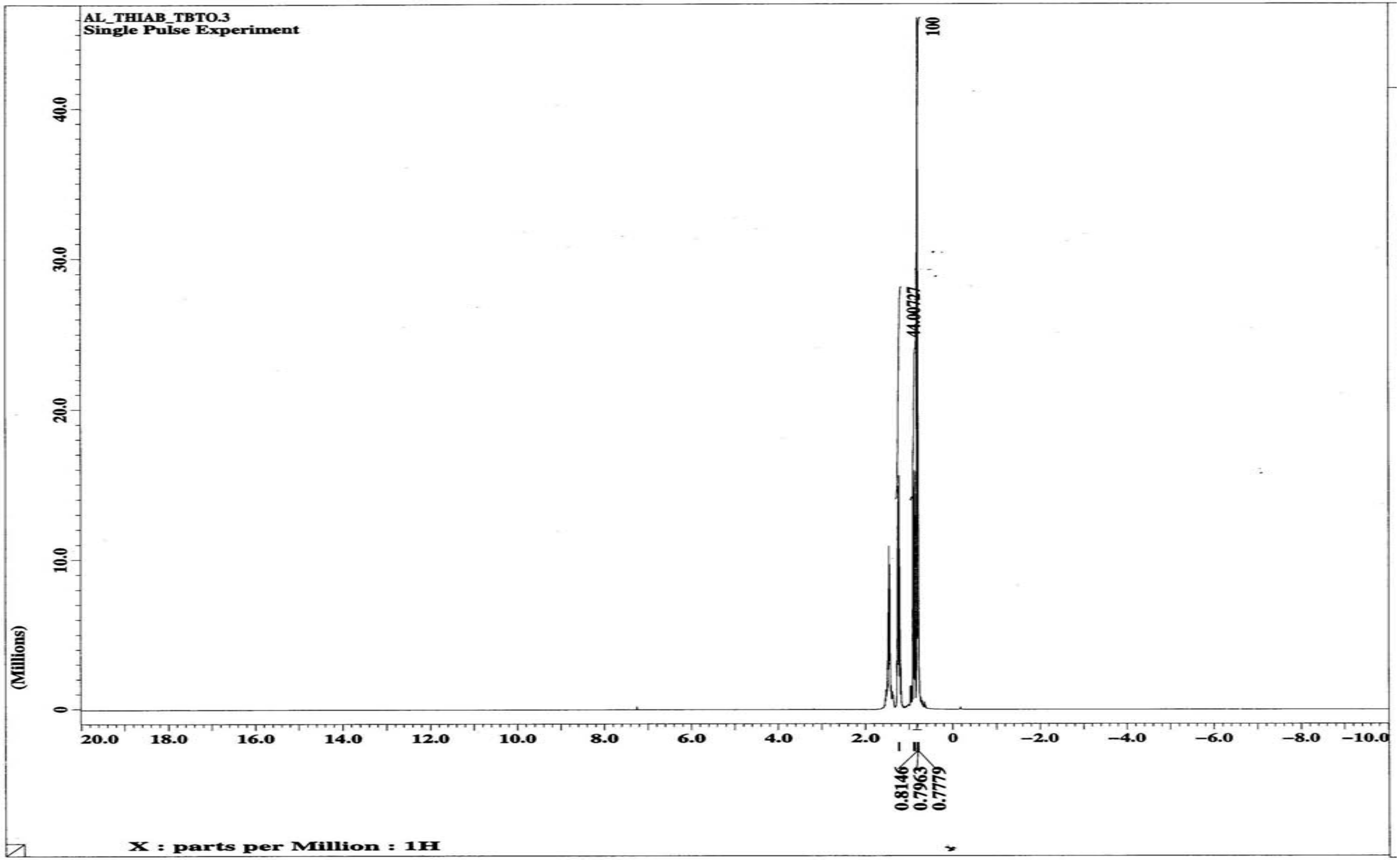
طيف IR للبوليمر المشترك DTBTC/VI



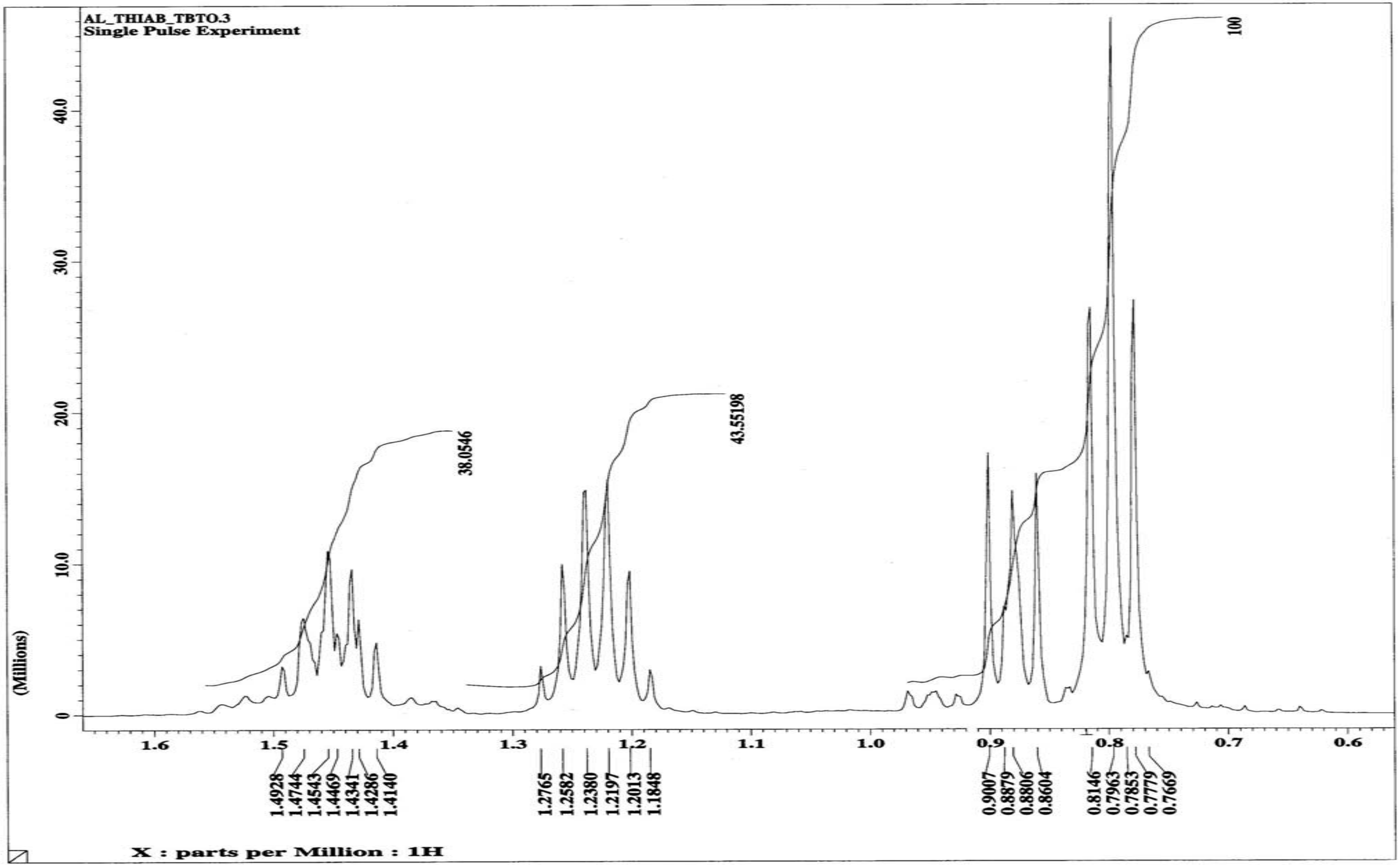
طيف IR للمركب VI



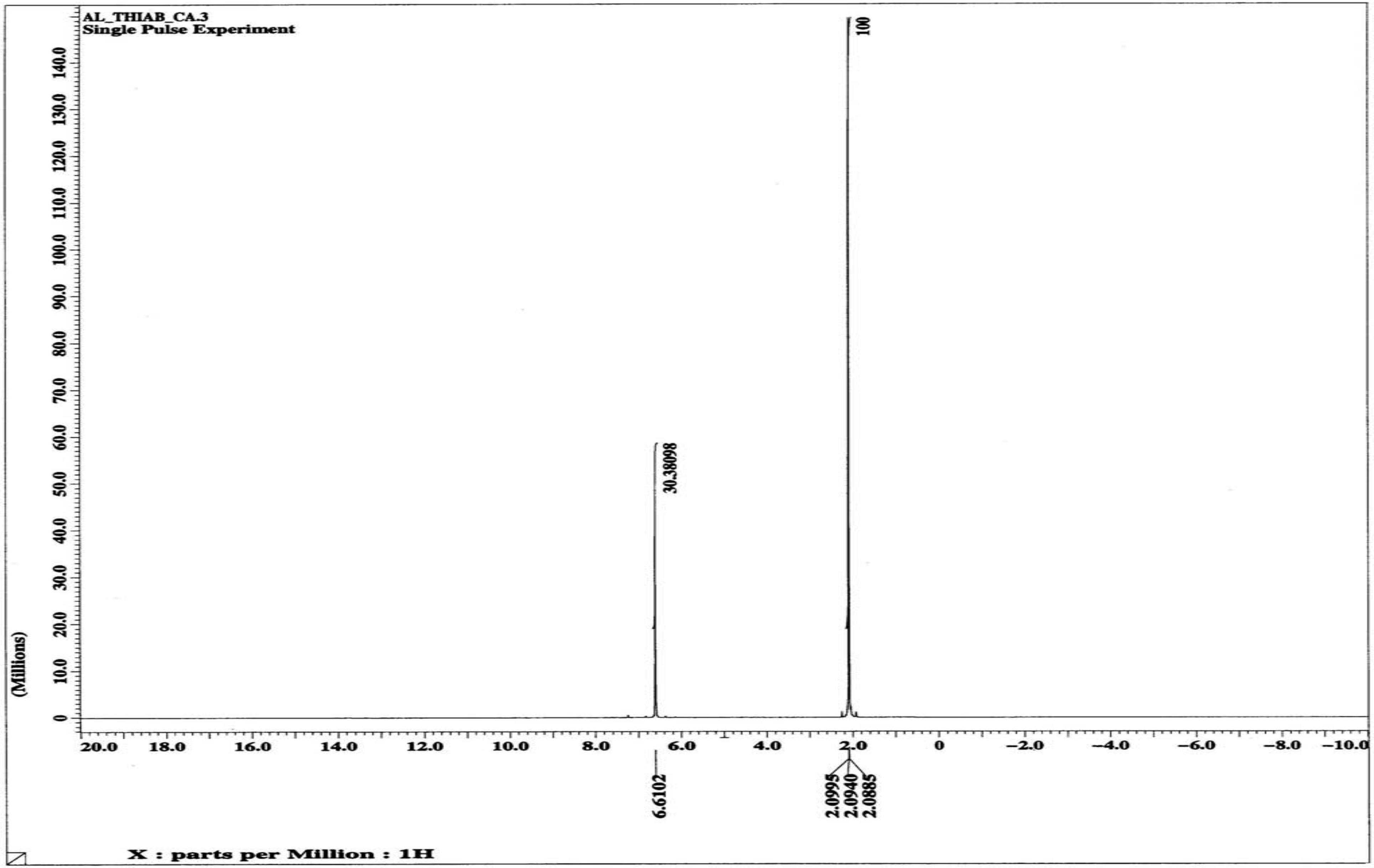
طيف IR للمركب TBTO



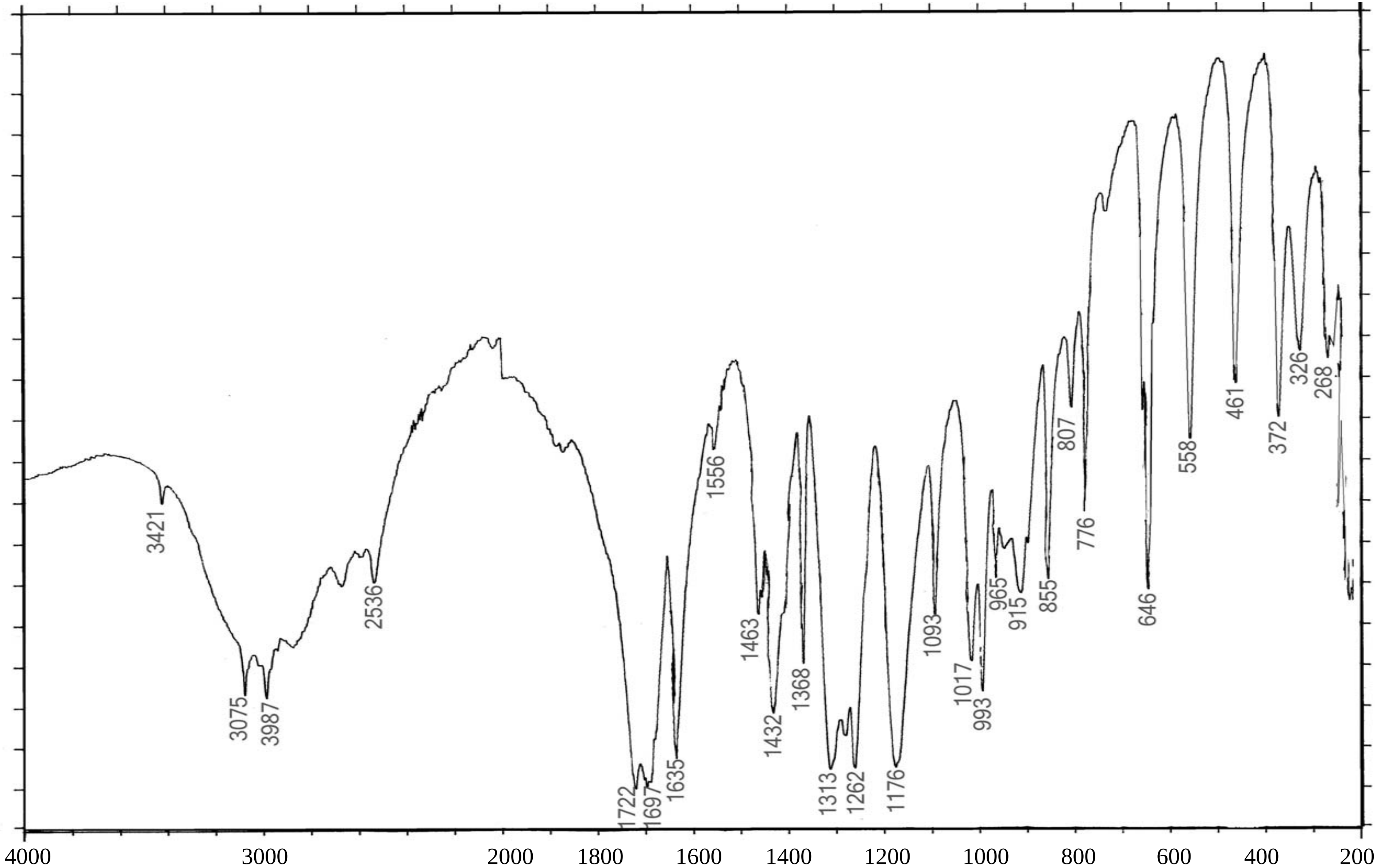
طيف ^{1}H-NMR للمركب TBTO



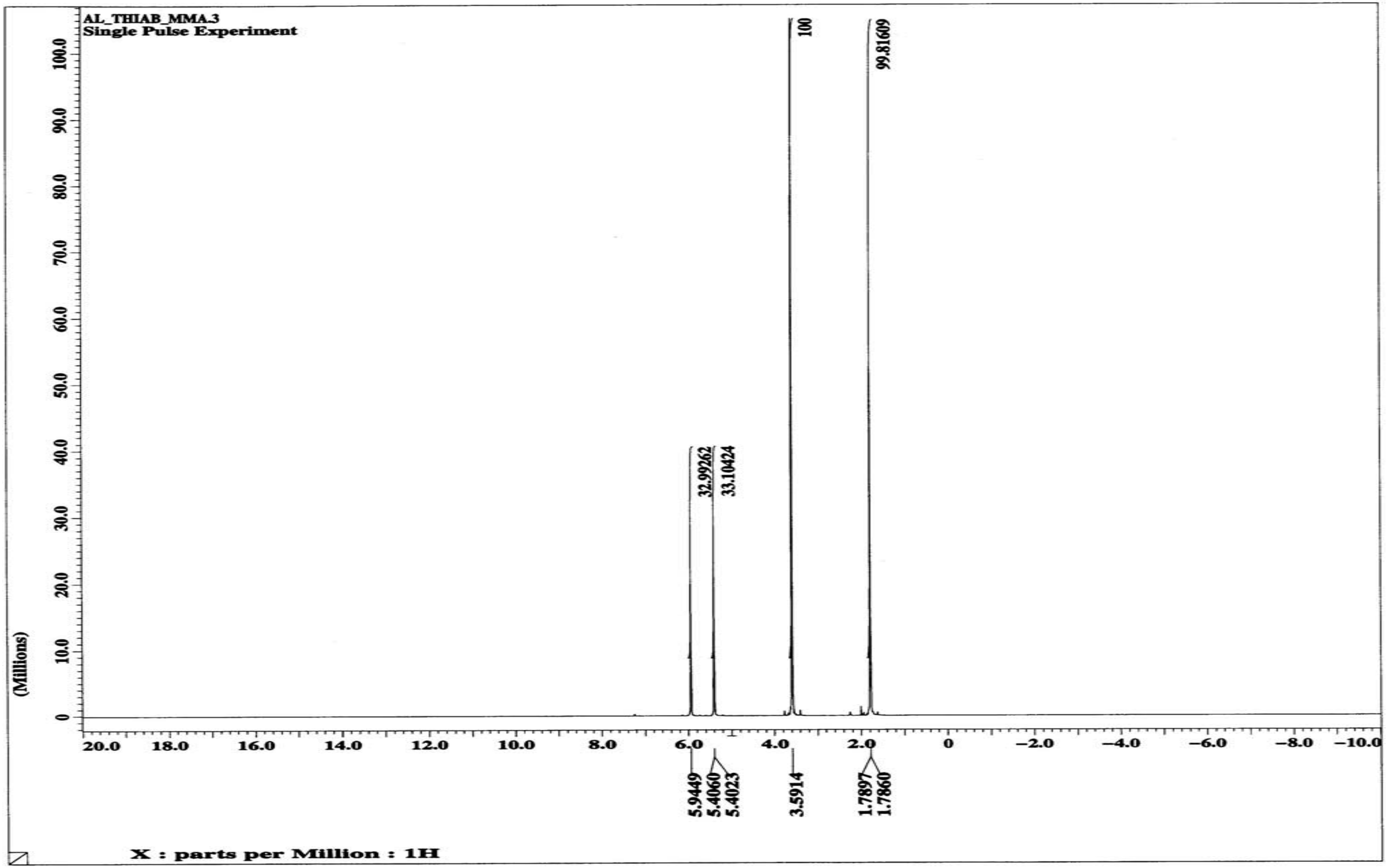
طيف ^{1}H-NMR للمركب TBTO



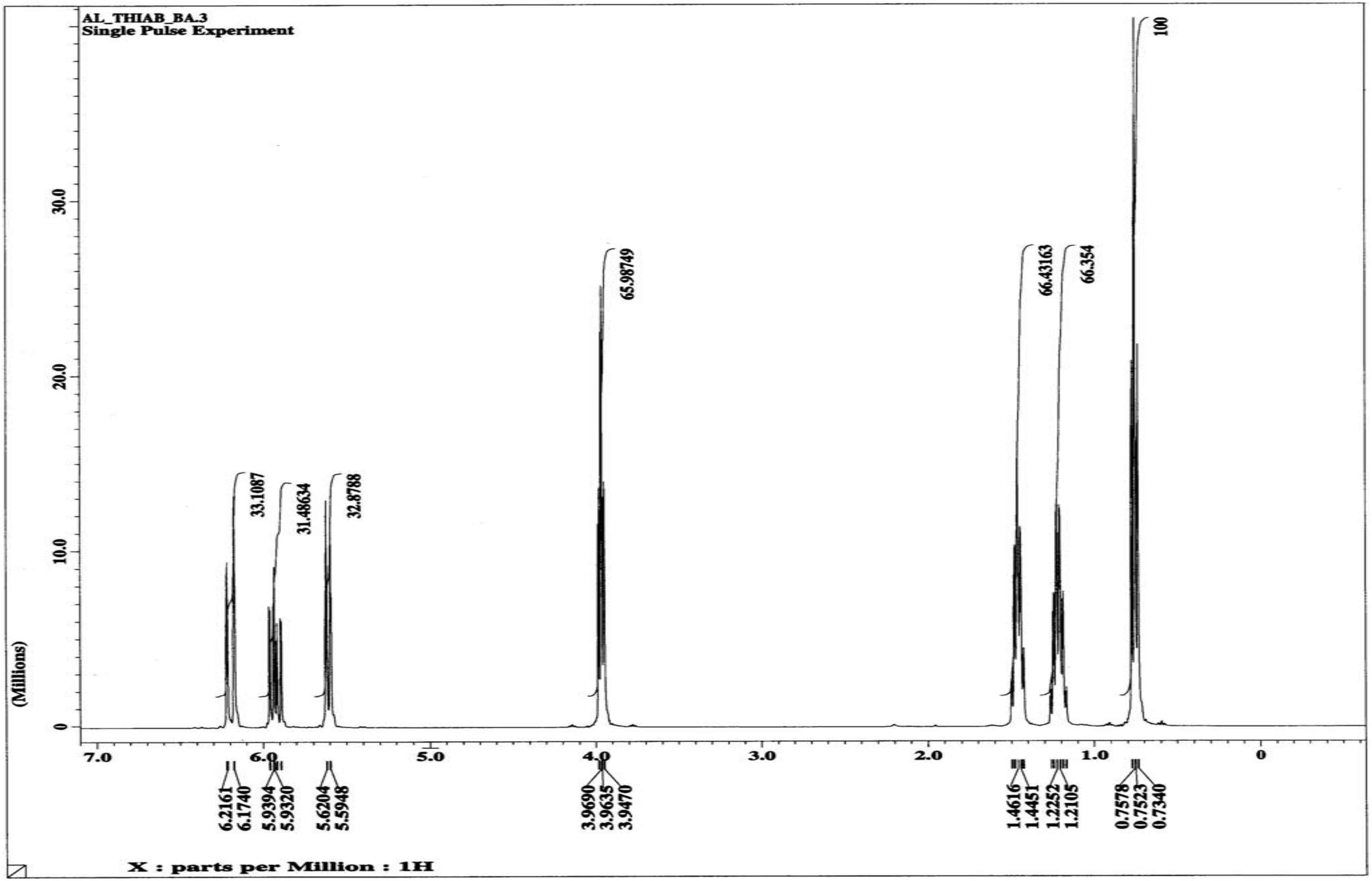
طيف ^{1}H-NMR للمركب CA



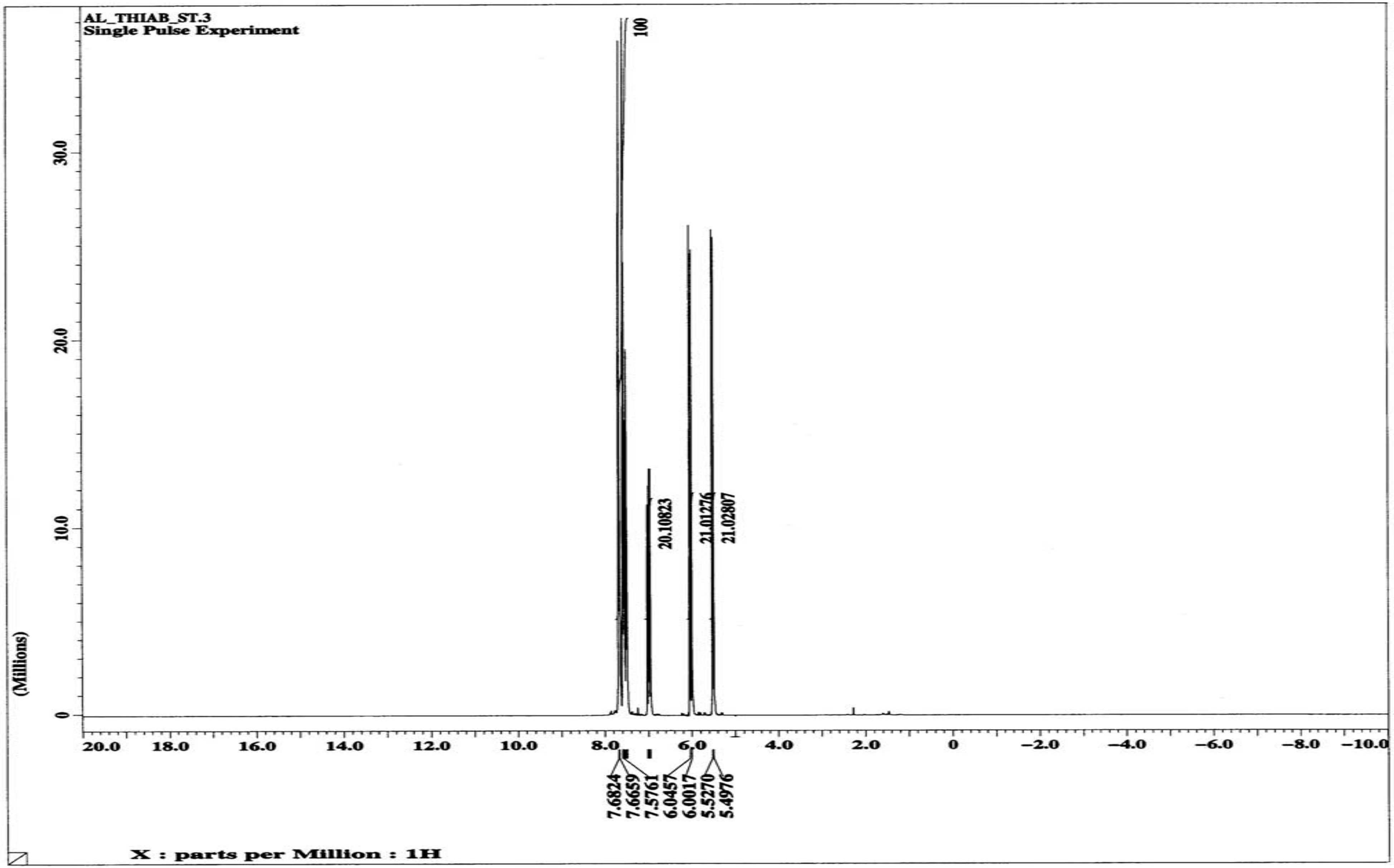
طيف IR للمركب MEFAE



طيف ^{1}H-NMR للأحاديMMA

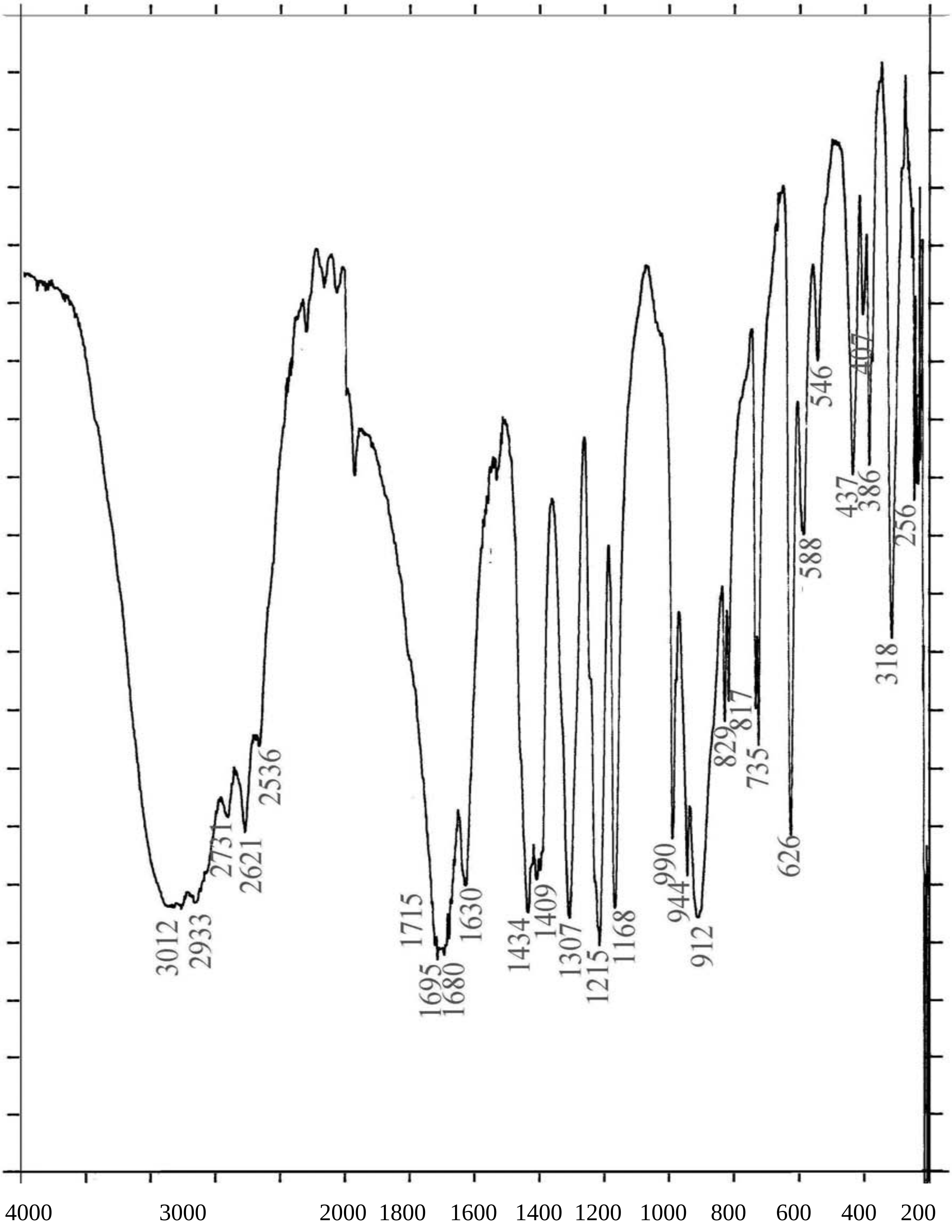


طيف ^{1}H-NMR للأحاديBA



طيف ^{1}H-NMR للأحادي ST

طيف IR للأحادى IA



الخاتمة والدراسات المستقبلية

Conclusions and Recommendations for future work

١-الأحادي (DBTC) حضر من التفـــاعل المباشر بين مـركب (DBTO) مع مركـب (CA) والأحادي (DBTM) حضر كذلك من التفاعل المباشر بين المركب (DBTO) مـع (MA).

* * * *

٢- الأحاديان (DTBTI) و(METBTF) حضرا من التفاعل المباشر بين المركب (TBTO) مع المركبين (IA) و (MEF) على التوالي باستخدام الطريقة المسماة CUMMIN&DUNN كما حضر الأحادي (DTBTC) من التفاعل المباشر بين المركب (TBTO) والمركب (CA) باستخدام طريقة الذياب وآخرون.

* * * *

٣- أجريت جميع دراسات البلمرة المشتركة باستخدام طريقة البلمرة فـي المحلـول باسـتخدام مذيب مناسب وعند درجة حرارة ثابتة باستخدام بادىء البلمرة (BPO) أو (AIBN).

٤- أظهرت دراسة البلمرة المشتركة للأحاديان (DBTC) و(DBTM) مع أحاديـات الفاينيـل (ST) و(MMA) و(BA) تكون بوليمـرات مشتركة من خـلال الدراسات الطـيفـية (IR , ^{1}H-NMR) .

* * * *

٥- بينت دراسة التحول الكلي بالوزن في البلمرة المشتركة للأحاديـان (DBTC) و(DBTM) مع أحاديات الفاينيل (ST) و(MMA) و(BA) أن التحول الكلي للبوليمر يكون كما يلي:

BA > MMA > ST

* * * *

٦- بينت دراسة محتوى البوليمر من أحاديات القصدير البلمرة المشتركة للأحاديـان (DBTC) و(DBTM) مع أحاديات الفاينيل (ST) و(MMA) و(BA) أن التحول الكلي للبوليمر يكـون كما يلي:

ST > BA > MMA

٧- بينت دراسة نسب الفعالية أن جميع أحاديات القصدير العضوية المدروسة في جميـع نظـم البلمرة في هذا البحث أقل فعالية في البلمرة المشتركة من أحاديات الفاينيل الجاري بلمرتها معها وذلك يمكن إرجاعه إلى الإعاقة الفراغية الناشئة عن مجاميع البيوتيل المتصلة بالقصدير.

* * * *

الدراسات المستقبلية التي يجب عملها استكمالاً لهذا الموضوع :

١-الاستمرار في تحضير أحاديات جديدة لمركبات القصدير العضوية والبلمرة المشتركة لها مع بعض أحاديات الفاينيل .

* * * *

٢- دراسة تأثير تغيير ظروف البلمرة المشتركة عند حساب نسب الفعالية كدراسة تأثير درجـة الحرارة وتأثير تركيز ونوع الباديء وكذلك دراسة تأثير المذيب .

* * * *

٣- دراسة تأثير تغيير طرق حساب نسب الفعالية على قيمة نسب الفعالية لأنظمة بلمرة مشتركة جديدة لم تجرب في هذا البحث .

*   *   *   *

٤-حساب نسب الفعالية لأحاديات القصدير في نظم بلمرة ثلاثية Terpolymers.

*   *   *   *

Summary :

The aim of this thesis project was to carry out a kinetic study on some copolymerization systems for some organotin monomers with some synthesized vinyl monomers and the kinetic study was concerning with monomer reactivity ratios determination by using a linear method of Fineman-Ross .

The organotin monomers were synthesized in detailed experiments and some of these monomers contain dibutyltin group which has industrially importance as polyvinyl chloride stabilizer and other monomers contain tri-n-butyltin group which are biologically active as fungicides , bacterocides.

The synthesized monomers were studied by spectroscopic methods of infrared spectroscopy (IR) , the proton nuclear magnetic resonance (^{1}H-NMR) and carbon (^{13}C-NMR) and by the elemental analysis.

The organotin monomers which were synthesized are :

Dibutyltin Citraconate (DBTC) as a new monomer , Dbutyltin Maleate (DBTM) was synthesized by a new method ,

Di-(tri-n-butyltin) Itaconate , Monoethyltributyltin Fumarate (METBTF) and Di-(tri-n-butyltin) Citraconate.

The vinyl monomers which were used in coplymerization with the previous organotin monomers are:

Methyl methacrylate (MMA) , Styrene (ST) , Butyl acrylate (BA) and N-Vinyl imidazole (VI).

The copolymerization was carried out in solution in a suitable solvent at 70 ^{0}C by using Dibenzoyl peroxide (PBO) as a free radical intiator. The copolymers samples were precipitated in a suitable medium and the overall conversion was kept low (≤15% wt/wt) for all studied samples and the copolymers composition was determined from tin analysis by using GILLMAN & ROSENBERG method.

The synthesized copolymers were studied by spectroscopic methods of IR and ^{1}H-NMR.

Synthesis and Study of Some Organotin Polymers

by

Ali Mohsen Ali Al-Hazmi

Submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in the Department of Chemistry at the College of Science-King Saud University.

1425
2004